ELEMENTI

DI

CHIMICA ANALITICA QUALITATIVA

PROF. GIOVANNI SALOMONE

DOTTORE IN CHIMICA E SCIENZE NATURALI

ELEMENTI

DI

CHIMICA ANALITICA

QUALITATIVA

CON 15 FIGURE

DITTA G. B. PARAVIA & COMP.

TIPOGRAFI-LIBRAI-EDITORI

TORINO-ROMA-MILANO-FIRENZE-NAPOLI-PALERMO

Proprietà Letteraria

PINEROLO 1913 - TIPOGRAFIA E LIBRERIA GIÀ CHIANTORE-MASCARELLI.

INDICE

PREFAZIONE . . . . . *Pag.* IX-X

CAPITOLO I. - **Le basi scientifiche della Chimica analitica** . . . . . *Pag.* 1-21

La teoria elettrolitica - La natura degli elettroliti - Attività chimica degli acidi e delle basi - Dissociazione elettrolitica degli acidi - Idrolisi - Dissociazione elettrolitica dei sali semplici - Dissociazione elettrolitica dei sali complessi - Reazioni riversibili - Colore degli ioni - Soluzioni colloidali.

CAPITOLO II. - **Le operazioni dell'analisi chimica qualitativa** . . . . . » 22-37

Oggetto dell'analisi chimica qualitativa - La soluzione - Precipitazione - Filtrazione e lavaggio dei precipitati - Evaporazione e disseccazione - Calcinazione - Sublimazione - Disaggregazione - Ossidazione - Riduzione.

CAPITOLO III. - **Gli apparecchi per l'analisi chimica** » 38-44

Apparecchi per il riscaldamento - Vetrerie e porcellane.

CAPITOLO IV. - **Reattivi** . . . . . » 45-71

Le reazioni - I reattivi - Solventi semplici - Acidi - Basi - Sali - Metalloidi e metalli - Indicatori.

CAPITOLO V. - **Le reazioni dei cationi** . . . » 72-140

Argento - Piombo - Mercurio - Rame - Cadmio Bismuto - Arsenico - Antimonio - Stagno - Oro - Platino - Alluminio - Cromo - Ferro - Manganese - Nichel - Cobalto - Zinco - Bario - Stronzio - Calcio - Magnesio - Potassio - Sodio - Litio - Ammonio.

CAPITOLO VI. - **Le reazioni degli anioni** . . *Pag.* 141-168

Acido fluoridrico - Acido cloridrico - Acido ipocloroso - Acido clorico - Acido bromidrico - Acido bromico - Acido iodidrico - Acido iodico - Acido solfidrico - Acido solforoso - Acido tiosolforico - Acido solforico - Acido persolforico - Acido nitroso - Acido nitrico - Acido ipofosforoso - Acido fosforoso - Acido metafosforico - Acido pirofosforico - Acido ortofosforico - Acido borico - Acido carbonico - Acido formico - Acido acetico - Acido ossalico - Acido tartarico - Acido citrico - Acido cianidrico - Acido ferrocianidrico - Acido ferricianidrico - Acido solfocianico - Acidi silicici - Acido fluosilicico.

CAPITOLO VII. - **Analisi per via secca** . . . » 169-180

Generalità - Riscaldamento in tubo chiuso - Riscaldamento in tubo aperto. - Assaggio sul carbone alla fiamma riducente - Riscaldamento con nitrato di cobalto - Riduzione con magnesio - Riscaldamento in tubo chiuso con tiosolfato sodico - Riscaldamento in tubo chiuso con bisolfato potassico - Colorazione alla fiamma - Perle al borace - Perle al sal di fosforo - Perla al sal di fosforo satura di ossido di rame.

CAPITOLO VIII. - **La soluzione della sostanza** . » 181-189

I caratteri organolettici - Ricerca preliminare dei fluoruri, dei ferro e ferricianuri - Prove di solubilità - Disaggregazione - Tavola della solubilità dei principali sali.

CAPITOLO IX. - **Ricerca sistematica dei cationi** » 190-220

Generalità - Gruppo dell'acido cloridrico - Gruppo dell'acido solfidrico - Gruppo dell'idrato ammonico - Gruppo del solfuro ammonico - Gruppo del carbonato ammonico - Gruppo del magnesio e dei metalli alcalini.

CAPITOLO X. - **Ricerca degli anioni** . . . » 221-230

Generalità - Anioni determinati direttamente sulla sostanza primitiva - Anioni precipitati dal catione bario - Anioni precipitati dal catione argento.

CAPITOLO XI. - **Analisi delle leghe metalliche** . *Pag.* 231-234
Generalità - Metodo di analisi.

CAPITOLO XII. - **Analisi qualitativa dei gas** . » 235-240
Generalità - Metodo di analisi.

CAPITOLO XIII. - **Analisi delle sostanze organiche** » 241-254
Generalità - Saggi preliminari - Analisi elementare qualitativa - Riconoscimento dei gruppi funzionali.

PREFAZIONE

La Chimica analitica viene quasi sempre presentata agli Studenti spoglia di quelle nozioni teoriche, che formano la vera base delle varie operazioni analitiche. Se l'opera si indirizza al chimico già pratico, l'inconveniente non ha grande importanza; ma se il volume è posto nelle mani del principiante, il semplice elenco descrittivo dei metodi atti alla separazione ed al riconoscimento delle diverse sostanze conduce fatalmente all'empirismo, così dannoso allo sviluppo delle Scienze, poichè è ben difficile che il Giovane si proponga di cercare da solo la spiegazione delle manipolazioni indicategli.

Gli errori di questo insegnamento, a cui sovente il Professore è obbligato dal numero limitato delle ore di lezione, sono stati messi in evidenza dall'Ostwald e della sua Scuola. Oggi, la Chimica analitica non può più considerarsi come scienza puramente descrittiva, ma bensì deve essere una scienza razionale, chiara, logica in tutti i punti, intimamente connessa alla Chimica generale, la quale le fornisce tutte quelle cognizioni teoriche, che trovano la loro diretta applicazione nell'analisi e dànno la spiegazione esatta dei metodi analitici suggeriti dalla pratica.

Io ho cercato appunto, nel primo capitolo dei miei *Elementi di Chimica analitica qualitativa,* di fornire al Giovane principiante quella base teorica che, servendogli da guida sicura, gli faciliti lo studio dell'analisi chimica, e sono naturalmente partito dalla teoria della dissociazione elettrolitica, considerando le reazioni chimiche come reazioni ioniche, obbedienti alla legge delle masse attive. Le nozioni teoriche vengono utilizzate in modo speciale nello studio descrittivo delle reazioni presentate dai singoli cationi e dagli anioni.

La descrizione di queste reazioni è una delle parti più importanti dell'analisi chimica, quella che i giovani debbono conoscere profondamente, poichè è appunto dal risultato dell'azione chimica fra il reattivo e il composto esaminato, che il Chimico conclude

sulla presenza di una data sostanza e di più, da queste reazioni egli deduce il metodo sistematico, in cui i singoli cationi ed anioni si determinano successivamente. Io uso sempre nelle mie lezioni, dopo lo studio delle reazioni chimiche, obbligare i Giovani con opportune domande, a dedurre teoricamente, basandosi sulle reazioni, il metodo analitico da seguire per la separazione e il riconoscimento di due o più sostanze diverse e mi sono convinto che tale metodo, se richiede pazienza, tempo e lavoro all'Insegnante, è di aiuto considerevole ai Giovani, i quali non riscontrano più nella ricerca pratica che quelle difficoltà tecniche superabili soltanto con l'eseguire razionalmente il maggior numero di analisi.

Affinchè il volume potesse riuscire piú completo e più utile a chi debba occuparsi di Chimica analitica, io ho dato, negli ultimi capitoli, un breve cenno dell'analisi qualitativa delle leghe metalliche, dei gas e delle sostanze organiche. Per questi ultimi composti, io ho riassunto i metodi principali applicabili nella ricerca della composizione immediata, accennando altresì alle investigazioni della natura dei complessi atomici, i quali, determinando la funzione del composto, ne permettono la classificazione.

Pinerolo, settembre 1913.

L'AUTORE.

Tabella dei simboli e dei pesi atomici degli elementi

(fissati dalla Commissione internazionale pel 1913)

O = 16

Nome dell'elemento	SIMBOLO	PESO ATOMICO	Nome dell'elemento	SIMBOLO	PESO ATOMICO
Alluminio . .	Al	27,10	Molibdeno . .	Mo	96,00
Antimonio . .	Sb	120,20	Neodimio . .	Nd	144,30
Argento . . .	Ag	107,88	Neo	Ne	20,20
Argo	Ar	39,88	Nichelio . . .	Ni	58,68
Arsenico . . .	As	74,69	Niobio	Nb	93,50
Azoto	N	14,01	Niton	Nt	222,40
Bario	Ba	137,37	Olmio	Ho	163,50
Berillio . . .	Be	9,10	Oro	Au	197,20
Bismuto . . .	Bi	208,00	Osmio	Os	190,90
Boro	B	11,00	Ossigeno . . .	O	16,00
Bromo . . .	Br	79,92	Palladio . . .	Pd	106,70
Cadmio . . .	Cd	112,40	Piombo . . .	Pb	207,10
Calcio	Ca	40,07	Platino . . .	Pt	195,20
Carbonio . . .	C	12,00	Potassio . . .	K	39,10
Cerio	Ce	140,25	Praseodimio .	Pr	140,60
Cesio	Cs	132,81	Radio	Ra	226,40
Cloro	Cl	35,46	Rame	Cu	63,57
Cobalto . . .	Co	58,97	Rodio	Rh	102,90
Cripto	Kr	82,92	Rubidio . . .	Rb	85,45
Cromo	Cr	52,00	Rutenio . . .	Ru	101,70
Disprosio . .	Dy	162,50	Samario . . .	Sm	150,40
Elio	He	3,99	Scandio . . .	Sc	44,10
Erbio	Er	167,70	Selenio . . .	Se	79,20
Europio . . .	Eu	152,00	Silicio	Si	28,30
Ferro	Fe	55,84	Sodio	Na	23,00
Fluoro . . .	Fl	19,00	Stagno . . .	Sn	119,00
Fosforo . . .	P	31,04	Stronzio . . .	Sr	87,63
Gadolinio . .	Gd	157,30	Tallio	Tl	204,00
Gallio	Ga	66,90	Tantalio . . .	Ta	181,50
Germanio . .	Ge	72,50	Tellurio . . .	Te	127,50
Idrogeno . . .	H	1,008	Terbio . . .	Tb	159,20
Indio	In	114,80	Titanio . . .	Ti	48,10
Iodio	I	126,92	Torio	Th	232,40
Iridio	Ir	193,10	Tulio	Tu	168,50
Itterbio . . .	Yb	172,00	Tungsteno o		
Ittrio	Y	89,00	Wolframio .	W	184,00
Lantanio . . .	La	139,00	Uranio . . .	U	238,50
Litio	Li	6,94	Vanadio . . .	Va	51,00
Lutezio . . .	Lu	174,00	Xeno	X	130,20
Magnesio . .	Mg	24,32	Zinco	Zn	65,37
Manganese . .	Mn	54,93	Zirconio . . .	Zr	90,60
Mercurio . . .	Hg	200,60	Zolfo	S	32,07

CAPITOLO I.

Le basi scientifiche della Chimica analitica.

La teoria elettrolitica. — La classica esperienza di Guglielmo Nicholson e di sir Antonio Carlisle sulla decomposizione elettrolitica dell'acqua fatta nel 1800 e gli studi susseguenti di Humphry Davy, di Faraday e degli elettrochimici sull'azione chimica esercitata dalla corrente elettrica, hanno chiaramente dimostrato che il passaggio di una quantità, sia pur piccolissima, di elettricità in una soluzione, è sempre accompagnato da una decomposizione chimica appariscente, la quale prende il nome di *elettrolisi*. Alle due estremità del filo conduttore della corrente elettrica si raccolgono delle sostanze provenienti direttamente dal composto chimico disciolto o da reazioni chimiche originatesi fra le diverse molecole di sostanza poste in libertà. Si indicano con il nome di *elettrodi* le estremità dei due conduttori elettrici e particolarmente si denomina *catodo* l'elettrodo a potenziale più basso, cioè negativo e *anodo* quello a potenziale più alto o positivo, per il quale entra l'elettricità nel recipiente. La soluzione conduttrice della corrente elettrica, nella quale si manifesta la decomposizione della sostanza disciolta, si indica con il nome generico di *elettrolito*.

Per molto tempo è stata accettata, come spiegazione del fenomeno, l'opinione enunciata da Grotthus (1805) e poi da Faraday, per i quali la corrente elettrica provoca la decomposizione della sostanza disciolta in prodotti carichi, gli uni di elettricità positiva, gli altri di elettricità negativa, che, per la legge delle attrazioni fra le quantità di elettricità, sono

attirati rispettivamente dal catodo e dall'anodo. Il Faraday chiamava *ioni* questi prodotti carichi di elettricità, muoventisi con direzione opposta verso gli elettrodi e li aveva distinti in *cationi* e in *anioni* secondo che erano portati al catodo o all'anodo.

Così diceva che la corrente elettrica, passando in una soluzione acquosa di cloruro sodico Na Cl ad es., decomponeva questo composto nei due ioni seguenti: un catione sodio $\overset{+}{Na}$ carico di elettricità positiva e in un anione cloro $\overline{Cl}$ carico negativamente, i quali erano attirati ai rispettivi elettrodi e qui, per neutralizzazione della loro carica elettrica, passavano allo stato di atomi: il sodio si liberava al catodo, ove decomponeva immediatamente l'acqua con sviluppo di idrogeno; il cloro si svolgeva allo stato gasoso in bollicine sulla superficie dell'anodo.

Tale ipotesi venne criticata dal Clausius (1857), il quale fece giustamente rilevare che, se la corrente elettrica è la forza a cui è dovuta la decomposizione della sostanza nei suoi ioni, si doveva necessariamente avere una corrente elettrica di intensità così piccola da essere incapace di decomporre la sostanza, cioè di vincere le forze attrattive di affinità che tengono uniti gli atomi nella molecola. Ora l'esperienza è in contraddizione con la concezione di Grotthus, poichè è chiaramente dimostrato che le correnti elettriche più piccole sono ancora capaci di provocare il fenomeno dell'elettrolisi.

La causa della decomposizione di una sostanza nei suoi ioni è da attribuirsi piuttosto al processo della dissoluzione della sostanza stessa nel solvente, cioè: *in un elettrolito la sostanza disciolta esiste già decomposta nei suoi rispettivi ioni e la corrente elettrica conduce esclusivamente agli elettrodi i prodotti della decomposizione.* Nella soluzione di cloruro sodico sopracitata si trovano quindi gli ioni $\overset{+}{Na}$ e $\overline{Cl}$, originatisi man mano che il sale di sodio si scioglie nell'acqua e la corrente elettrica, fatta passare in seguito, li trasporta al catodo e all'anodo, ove, come dicemmo, per neutralizzazione della loro carica elettrica, il sodio si libera allo stato metallico e il cloro si sviluppa come gas. Questa teoria, enunciata da Svante Arrhénius (1887) è chiamata *teoria della*

dissociazione elettrolitica e definisce il ione come un atomo o un gruppo atomico libero, carico di elettricità e dotato di proprietà fisiche e chimiche ben diverse da quelle della sostanza ordinaria. Così il catione sodio $\overset{+}{Na}$ e l'anione cloro $\overline{Cl}$ sono differenti dall'atomo sodio Na e dall'atomo cloro Cl; il catione sodio non decompone ad es. l'acqua sviluppando idrogeno e l'anione cloro non possiede il colore giallo verdastro e l'odore sgradevole caratteristici dell'elemento allo stato molecolare. La causa di coteste differenti proprietà degli ioni deve attribuirsi alla loro carica elettrica; poichè è noto che le proprietà delle sostanze dipendono dalla quantità di energia che contengono, nello stesso modo che il fosforo giallo differisce dal fosforo rosso, più ricco in energia del primo. Allontanando negli ioni la carica elettrica, ciò che avviene agli elettrodi quando passa nell'elettrolito una corrente elettrica, essi si trasformano tosto in atomi e poscia in molecole e manifestano allora le proprietà che contraddistinguono le sostanze allo stato molecolare.

La dissociazione elettrolitica non è una decomposizione di tutta la sostanza disciolta negli ioni rispettivi, se non quando la soluzione è sufficientemente diluita. Nel caso più comune, essa è incompleta e il grado di dissociazione, cioè il rapporto fra il numero delle molecole dissociate e il numero totale delle molecole disciolte, è inversamente proporzionale alla concentrazione della soluzione.

L'elettricità che carica gli ioni non si manifesta esternamente, perchè nella dissociazione elettrolitica non si forma mai un solo ione, ma si originano sempre simultaneamente due ioni carichi di elettricità di segno contrario, le cui manifestazioni esterne si debbono neutralizzare a vicenda. Così in una soluzione di cloruro di sodio, ciascuna molecola di sostanza libera un ione sodio carico positivamente e un ione cloro, che porta una eguale carica di elettricità, ma negativa e poichè si usa indicare i cationi con il segno + e gli anioni con il segno —, possiamo rappresentare la dissociazione elettrolitica del cloruro di sodio con l'equazione:

$$Na\ Cl = \overset{+}{Na} + \overline{Cl}$$

In una soluzione diluita di solfato di sodio $Na_2 SO_4$, ciascuna molecola di sostanza dà origine a due cationi di sodio e a un anione SO_4 e poichè ciascun catione di sodio possiede una carica positiva, è necessario che l'anione SO_4 porti due cariche negative. Indicando più esattamente con un puntino, posto come esponente, ciascuna carica dei cationi e con un apice, posto pure come esponente, ciascuna carica degli anioni, rappresentiamo la dissociazione del solfato di sodio con l'equazione:

$$Na_2SO_4 = 2Na^{\cdot} + SO_4''$$

Per la stessa ragione, in una soluzione di cloruro d'alluminio $Al\ Cl_3$ si debbono avere sul catione Al tre cariche elettriche positive corrispondenti alle tre cariche elettriche negative poste sopra i tre anioni di cloro e scriveremo allora:

$$Al\ Cl_3 = Al^{\cdots} + 3Cl'$$

Confrontando le tre equazioni si deduce tosto che gli ioni non posseggono tutti un egual numero di cariche elettriche; questo numero coincide con quello che indica la valenza dell'atomo di un elemento o di un gruppo atomico. Così un ione di idrogeno monovalente contiene una sola carica elettrica, la quale si trova pure sopra tutti gli ioni monovalenti; un ione rame $Cu^{\cdot\cdot}$ bivalente conterrà due cariche elettriche, e così il ione SO_4'' pure bivalente. Secondo i calcoli di Plank, ogni ione monovalente possiede una carica eguale a $15{,}63 \times 10^{-20}$ coulomb e questa è la più piccola quantità di elettricità che si conosca; essa prende il nome di *elettrone*.

Indicheremo sempre, come abbiamo già fatto, la valenza dei cationi con uno o più puntini e quella degli anioni con uno o più apici, messi a guisa di esponente.

La natura degli elettroliti. — Le sostanze conduttrici della corrente elettrica si dividono in due classi: alla prima appartengono quelle in cui la corrente le attraversa senza decomporle e senza provocare un trasporto di sostanza, ad es. i metalli; alla seconda classe quelle in cui il passaggio della corrente elettrica è sempre accompagnato da un fenomeno appariscente di decomposizione della sostanza. Gli elettroliti sono quindi dei conduttori di seconda classe e risul-

tano formati da tutte quelle sostanze che allo stato fuso o allo stato di soluzione sono capaci di mettere in libertà degli ioni, cioè dagli acidi, dalle basi e dai sali.

Per molto tempo si è ammesso che una sostanza era dotata di proprietà acide ed era cioè un **acido**, quando possedeva un sapore acre, chiamato *ab antiquo* acido per l'analogia sua con il sapore dell'aceto, quando arrossava la tintura di tornasole bleu e agiva principalmente con alcuni metalli, quali lo zinco e il magnesio, sviluppando idrogeno; **base** o **alcale** o **idrato** veniva chiamata una sostanza contenente uno o più gruppi — OH, detti *ossidrili*, che era caratterizzata da un sapore di liscivia e dalla proprietà di azzurrire la tintura di tornasole arrossata dagli acidi. Questi caratteri sono mezzi utili per riconoscere se una sostanza è un acido o una base, solo in certe condizioni; ma non sono attributi essenziali, poichè molti acidi e parecchie basi non li posseggono. Poichè il potere acido e basico si manifesta nelle sostanze solo quando esse si trovano allo stato di soluzione, è evidente che una definizione più esatta deve trovarsi nello studio dei prodotti della dissociazione elettrolitica di questi composti.

Infatti, confrontando gli ioni liberati da alcuni acidi, come i seguenti:

$$HCl = H^{\cdot} + Cl'$$
$$HNO_3 = H^{\cdot} + NO_3'$$
$$H_2SO_4 = 2H^{\cdot} + SO_4''$$

e quelli provenienti dalla dissociazione elettrolitica di alcune basi, come:

$$Na\,OH = Na^{\cdot} + OH'$$
$$Ca\,(OH)_2 = Ca^{\cdot\cdot} + 2\,OH'$$

si osserva che gli acidi hanno in comune dei cationi di idrogeno e le basi degli anioni ossidrilici. Possiamo quindi considerare *gli acidi come quelle sostanze che in soluzione contengono allo stato libero dei cationi di idrogeno e le basi come quelle sostanze che in soluzione contengono allo stato libero degli anioni di ossidrile.*

Se ad un acido aggiungiamo una base, i cationi di idrogeno si uniscono agli anioni ossidrilici formando dell'acqua,

la quale potendosi considerare come un cattivo elettrolito non è dissociata:

$$H^{\cdot} + O H' = H_2 O$$

e si ottiene quando *tutti* gli idrogenioni e gli ossidrilioni sono combinati, una soluzione la quale non altera il colore del tornasole rosso e bleu, cioè possiede una reazione *neutra*. Questa soluzione contiene allora un **sale,** cioè un nuovo composto, che si considera proveniente dall'acido per sostituzione dell'idrogeno con il metallo della base. In conseguenza si definiscono i *sali come sostanze che in soluzione non contengono allo stato libero nè idrogenioni, nè ossidrilioni*, come risulta chiaramente dagli esempi seguenti:

$$Na\ Cl = Na^{\cdot} + Cl'$$
$$Ca\ (NO_3)_2 = Ca^{\cdot\cdot} + 2\,NO_3'$$
$$Cu\ SO_4 = Cu^{\cdot\cdot} + SO_4''$$

Tutti i sali dovrebbero possedere quindi una reazione neutra, ma questa in realtà si riscontra raramente e soltanto in un dato gruppo di sali, come diremo in seguito.

Secondo che gli acidi contengono uno o più atomi di idrogeno sostituibili dai metalli si dice che essi sono *monobasici* o *polibasici*. L'acido cloridrico HCl, in cui l'atomo di idrogeno è sostituibile dai metalli, è un acido monobasico; il solforico $H_2\ SO_4$, che possiede due atomi di idrogeno sostituibili tutti o soltanto in parte dai metalli, è un acido bibasico e l'acido fosforico $H_3\ PO_4$ è tribasico contenendo tre atomi di idrogeno, che nella formazione dei sali sono sostituiti dai metalli. Mentre gli acidi monobasici non possono fornire evidentemente che un solo sale, gli acidi polibasici sono capaci di formare numerose serie di sali, secondo il numero degli atomi di idrogeno sostituiti dai metalli. Così l'acido fosforico forma i seguenti sali di potassio: $K\ H_2\ PO_4$, $K_2\ H\ PO_4$, $K_3\ PO_4$, di cui i primi due, che contengono ancora dell'idrogeno appartenente all'acido, sono detti *sali acidi* o meglio *primari* e l'ultimo, in cui tutto l'idrogeno è stato sostituito dal metallo, è chiamato *sale normale* o *secondario*.

Le basi alla loro volta si distinguono in *monoacide* e in *poliacide* a seconda del numero di ossidrili sostituibili dai

resti acidi (*); così l'idrato sodico Na OH è una base monoacida, mentre l'idrato di alluminio $Al(OH)_3$ è una base triacida, potendo lasciar sostituire tre ossidrili con i resti acidi. Si chiamano *sali basici* quelli che provengono dalla sostituzione incompleta degli ossidrili di una base con i resti acidi, come ad es. il solfato ferrico basico $Fe(OH)SO_4$.

Tutti questi tipi di sali sono chiamati *semplici*, perchè nell'elettrolisi cedono al catodo un solo metallo, e vanno distinti dai sali doppi e da quelli complessi. Si chiamano *sali doppi*, come il solfato doppio di magnesio e potassio $MgSO_4 . K_2SO_4$, quelli che risultano dall'unione di due o più sali semplici; essi sussistono soltanto allo stato solido e nell'elettrolisi cedono al catodo i due metalli, poichè in soluzione diluita essi si trovano dissociati come se si trattasse di una semplice miscela dei sali separati:

$$MgSO_4 . K_2SO_4 = Mg^{\cdot\cdot} + 2K^{\cdot} + 2SO_4''$$

I *sali complessi*, come il ferrocianuro di potassio $K_4FeC_6N_6$, si possono pure considerare come formati dall'unione di due o più sali semplici, ad es. il ferrocianuro potassico da 4 molecole di cianuro potassico e da una molecola di cianuro ferroso $4KCN . FeC_2N_2$; ma questa unione è molto intima, tanto che essi liberano per elettrolisi un solo metallo al catodo, mentre i metalli rimanenti funzionano da anioni, ciò che dimostra la formazione di ioni complessi, come ad es.:

$$K_4FeC_6N_6 = 4K^{\cdot} + FeC_6N_6''''$$

Da quanto dicemmo appare che, salvo per i sali complessi, i metalli e i gruppi atomici funzionanti da metalli, come l'ammonio NH_4 —, il fosfonio PH_4 —, ecc. si portano sempre, sotto l'azione della corrente elettrica, al catodo e funzionano cioè da cationi, mentre i metalloidi e i gruppi atomici d'egual

(*) Si chiama *resto acido* l'atomo o il gruppo di atomi che rimane in un acido dopo aver tolto gli atomi di idrogeno acido; così dall'acido cloridrico HCl si ha il resto acido —Cl, dall'acido solforico H_2SO_4 si hanno i resti acidi $-HSO_4$ e $=SO_4$. La valenza dei resti acidi corrisponde al numero degli atomi di idrogeno che sono tolti. Saturando i resti acidi con un metallo risultano i sali, i quali possono quindi venir considerati come provenienti dalle basi per sostituzione degli ossidrili con i resti acidi.

comportamento, si dimostrano carichi di elettricità negativa e sono quindi portati all'anodo.

Attività chimica degli acidi e delle basi. — L'esperienza ha fatto conoscere da molto tempo che gli acidi e le basi manifestano una *attività chimica* o una *forza* molto differente nelle reazioni che dipendono dalla loro natura acida e basica; il comportamento diverso si esprime ordinariamente dicendo che le proprietà acide o basiche sono *energiche* o *deboli*. Così si dice che l'acido cloridrico è un acido forte, mentre l'acido acetico è un acido debole; che l'idrato di potassio è una base molto energica e l'idrato ammonico una base assai debole. Poichè le proprietà chimiche speciali degli acidi sono dovute agli idrogenioni e quelle delle basi agli ossidrilioni, questa diversa attività chimica deve dipendere dal numero degli idrogenioni e degli ossidrilioni presenti, cioè dal grado di dissociazione degli acidi e delle basi. Gli acidi e le basi forti sono quindi molto dissociati, mentre lo sono in grado minore gli acidi e le basi deboli.

Se si rappresenta con 100 la forza dell'acido cloridrico, quella degli altri acidi può venir espressa dalle cifre seguenti:

Acido cloridrico	100,00
» nitrico	99,60
» solforico	65,10
» ossalico	19,70
» fosforico	7,27
» acetico	0,42

È ora facile spiegare perchè, trattando con un acido forte un sale di un acido debole, questo venga spostato dal primo, ad es. perchè l'acido cloridrico sposti l'acido acetico nell'acetato di sodio. Quando si aggiunge l'acido cloridrico (dissociato in $H^{\cdot}$ e Cl') ad una soluzione di acetato sodico (dissociato in $Na^{\cdot}$ e CH_3CO_2'), gli idrogenioni si uniscono agli anioni CH_3CO_2' per formare acido acetico, il quale è pochissimo dissociato:

$$(H^{\cdot} + Cl') + (Na^{\cdot} + CH_3CO_2') = CH_3CO_2H + (Na^{\cdot} + Cl')$$

mentre il cloruro sodico rimane allo stato di ioni. Aggiungendo invece al sale di un acido forte un altro acido pure

forte, non avviene alcuna reazione, poichè le sostanze che potrebbero formarsi per doppia sostituzione sono tutte dissociate nei loro ioni.

Dissociazione elettrolitica degli acidi. — Mentre gli acidi monobasici in soluzione non possono dissociarsi che secondo una sola reazione, ad es.:

$$H\,Cl = H^{\cdot} + Cl'$$

gli acidi polibasici sono suscettibili di una *dissociazione graduale*, che si compie interamente o solo in parte a seconda della concentrazione e della temperatura. Così l'acido solforico si dissocia in soluzione concentrata secondo l'equazione:

$$H_2\,SO_4 = H^{\cdot} + HSO_4'$$

e l'anione HSO_4', in soluzione più diluita, si decompone ancora in:

$$HSO_4' = H^{\cdot} + SO_4''$$

Di modo che nelle soluzioni molto diluite di acido solforico non esistono che ioni $H^{\cdot}$ e SO_4'' in presenza di poche molecole di acido solforico non dissociato. Analogamente per gli acidi tribasici la dissociazione elettrolitica avviene secondo tre fasi, così per l'acido fosforico:

$$H_3\,PO_4 = H^{\cdot} + H_2\,PO_4'$$
$$H_2\,PO_4' = H^{\cdot} + H\,PO_4''$$
$$H\,PO_4'' = H^{\cdot} + PO_4'''$$

Nel caso degli acidi deboli la dissociazione si effettua con maggior intensità soltanto nel senso delle prime equazioni; ad es. l'acido solfidrico si dissocia principalmente secondo l'equazione:

$$H_2\,S = H^{\cdot} + HS'$$

e solo in piccola proporzione nella seconda fase:

$$HS' = H^{\cdot} + S''$$

Negli acidi polibasici è quindi il primo atomo di idrogeno che contribuisce maggiormente alla forza degli acidi; gli altri atomi di idrogeno posseggono un'influenza decrescente a seconda dell'ordine che occupano.

Idrolisi. — L'acqua pura conduce molto male la corrente elettrica ed è quindi pochissimo dissociata secondo lo schema:

$$H_2O = H^{\cdot} + OH'$$

cioè dà luogo contemporaneamente a ioni acidi e basici, le cui azioni si neutralizzano ed è per questo che l'acqua non possiede nè reazione acida, nè reazione alcalina *(elettrolito anfotero)*. Secondo Kohlrausch e Heidweiler, a 25° C. 10 milioni di litri di acqua contengono una molecola d'acqua dissociata. Questi ioni dell'acqua possono provocare delle reazioni di decomposizione con le sostanze disciolte, reazioni che costituiscono il fenomeno della *dissociazione idrolitica* o *idrolisi*.

Quando, per una qualsivoglia causa, gli ioni dell'acqua vengono sottratti, altri se ne formano immediatamente e malgrado il loro numero sempre esiguo, possono provocare delle reazioni chimiche molto importanti. Così, sciogliendo del cloruro ferrico $Fe\,Cl_3$ nell'acqua si ha dapprima la dissociazione elettrolitica:

$$Fe\,Cl_3 = Fe^{\cdots} + 3\,Cl'$$

e poi, secondo la diluizione e la temperatura, si compie più o meno completamente la combinazione fra il ferroione e l'ossidrilione dell'acqua, formando idrato ferrico colloidale e quindi non dissociato, e fra l'idrogenione dell'acqua e il cloroione con produzione di acido cloridrico dissociato:

$$(Fe^{\cdots} + 3\,Cl') + 3\,(H^{\cdot} + OH') = Fe\,(OH)_3 + 3\,(H^{\cdot} + Cl')$$

L'idrolisi provoca quindi la decomposizione di un sale nella base e nell'acido corrispondente, con assorbimento degli ioni dell'acqua. Il grado della dissociazione idrolitica cresce con la diluizione e con l'elevarsi della temperatura. Quando si desidera accrescere l'idrolisi è sufficiente operare in soluzione molto diluita e calda; se si vuole limitarla si opera al contrario in soluzione concentrata e fredda.

Dissociazione elettrolitica dei sali semplici. — L'idrolisi ci fornisce la spiegazione di certi fenomeni che si osservano nelle soluzioni dei sali semplici primari e normali, i quali, invece di possedere una reazione neutra, manifestano

proprietà acide o basiche secondo l'attività chimica degli acidi o delle basi che li formano. Dobbiamo nello studio di questi fenomeni distinguere i seguenti quattro gruppi di sali:

I) Sali degli acidi deboli con le basi forti.
II) Sali degli acidi forti con le basi deboli.
III) Sali degli acidi deboli con le basi deboli.
IV) Sali degli acidi forti con le basi forti.

Considerando il primo gruppo di sali, se con *M* indichiamo il metallo e con *R* il resto dell'acido debole ad esso unito, l'equazione che ci rappresenta la dissociazione avvenuta deve essere:

$$(H^{\cdot} + OH') + (M^{\cdot} + R') = (M^{\cdot} + OH') + HR$$

cioè si formano, come prodotti dell'idrolisi, una base forte e quindi molto dissociata e un acido debole, pochissimo dissociato. La soluzione contenendo in prevalenza degli ossidrilioni deve possedere reazione basica. A questo gruppo appartengono ad es. i sali di sodio e di potassio degli acidi solfidrico, solforoso, carbonico, borico, cianidrico, ecc. Una soluzione acquosa di carbonato sodico $Na_2 CO_3$, poichè la dissociazione elettrolitica graduale si manifesta anche nei sali degli acidi polibasici, deve dissociarsi dapprima in:

$$Na_2 CO_3 = Na^{\cdot} + Na\ CO_3'$$

e poi ancora in:

$$Na\ CO_3' = Na^{\cdot} + CO_3''$$

Gli idrogenioni presenti, che provengono dall'acqua tendono ad unirsi all'anione CO_3'' per formare il ione $H\ CO_3'$ pochissimo dissociabile, essendo l'acido carbonico un acido debole, mentre gli ossidrilioni dell'acqua si uniscono con il catione $Na^{\cdot}$ formando idrato sodico, base forte e molto dissociata. La concentrazione degli ioni ossidrilici predomina e la soluzione in conseguenza manifesta una reazione alcalina. Una soluzione acquosa di acetato potassico contiene per le stesse ragioni una certa quantità di acido acetico, che si può riconoscere facilmente all'odore, ma la concentrazione degli ossidrilioni presenti è sufficiente perchè il liquido reagisca basico. Egual comportamento hanno i sali primari, così il bicarbonato di sodio $NaHCO_3$ ha pure in soluzione acquosa proprietà alcaline.

Per il gruppo dei sali formati da acidi forti e da basi deboli, indicando sempre con M il metallo e con R il radicale acido, si deve avere:

$$(H^{\cdot} + OH') + (M^{\cdot} + R') = MOH + (H^{\cdot} + R')$$

poichè la base debole prodottasi rimane pressochè indissociata, ma non così l'acido HR che si è pure formato; la soluzione, ricca di idrogenioni, possiede quindi reazione acida. Così ad es. reagisce acida una soluzione acquosa di solfato di rame $Cu\,SO_4$, perchè nella reazione:

$$(Cu^{\cdot\cdot} + SO_4'') + 2(H^{\cdot} + OH') = Cu\,(OH)_2 + (2H^{\cdot} + SO_4'')$$

si origina l'idrato di rame, base debole, e acido solforico, il cui grado di dissociazione è, come fu detto, assai elevato. Reagisce pure acida la soluzione di un sale primario di un acido forte; per il sale MHR, in cui M è il metallo e HR il resto acido si deve avere dapprima la dissociazione:

$$MHR = M^{\cdot} + HR'$$

e poi:

$$HR' = H^{\cdot} + R''$$

e in conseguenza un eccesso di idrogenioni.

Se si prende in esame il terzo gruppo di sali, cioè quelli costituiti da acidi deboli e da basi pure deboli, si deve verificare la reazione:

$$(M^{\cdot} + R') + (H^{\cdot} + OH') = MOH + HR$$

cioè si forma una base e un acido pochissimo dissociati per la loro piccola attività chimica. Se la dissociazione elettrolitica dell'acido predomina su quella della base, la soluzione è acida; nel caso contrario reagisce alcalina. Così la soluzione acquosa del solfuro ammonico $(NH_4)_2S$ ha reazione alcalina, poichè gli ossidrilioni provenienti dalla base formatasi nell'idrolisi hanno una concentrazione maggiore degli idrogenioni provenienti dall'acido solfidrico, molto debole e quindi pochissimo dissociato.

Infine nelle soluzioni dei sali formati da un acido forte con una base pure forte, tanto la base che l'acido messi in libertà per idrolisi sono fortemente dissociati:

$$(M^{\cdot} + R') + (H^{\cdot} + OH') = (M^{\cdot} + OH') + (H^{\cdot} + R')$$

e gli ioni $H^{\cdot}$ e OH' si combinano fra loro per formare della nuova acqua; la soluzione reagisce quindi neutra o, come più esattamente vien detto, *anfotera*, non contenendo che il piccolo numero di idrogenioni e di ossidrilioni provenienti dalla dissociazione dell'acqua. Le soluzioni acquose del cloruro di sodio, del solfato potassico, ecc. sono infatti tutte neutre al tornasole.

Dissociazione elettrolitica dei sali complessi. — I sali complessi, come dicemmo a pag. 7, forniscono per dissociazione degli ioni complessi, in cui il metallo costituente non appartiene mai al gruppo dei metalli alcalini e alcalini terrosi. Così è un sale complesso il cianuro d'argento e potassio $K\,Ag\,C_2\,N_2$, il quale è ottenuto sciogliendo il cianuro d'argento nel cianuro potassico e si dissocia secondo l'equazione:

$$K\,Ag\,C_2\,N_2 = K^{\cdot} + Ag\,C_2\,N_2'$$

L'argento fa quindi parte di un anione complesso.

I metalli che partecipano alla formazione degli ioni complessi perdono gran parte delle loro proprietà caratteristiche, ma nei casi ove il ione complesso si dissocia a sua volta il metallo può venir riconosciuto con delle reazioni chimiche molto sensibili. Così, come vedremo a suo tempo, l'acido cloridrico, la potassa, l'acido solfidrico precipitano l'argento quando funziona da catione semplice, ma le prime due sostanze sono senza azione alcuna sull'argento contenuto nell'ione complesso $Ag\,C_2\,N_2'$, il quale non reagisce che con l'idrogeno solforato.

Il ferro contenuto nei due sali complessi: ferrocianuro potassico $K_4\,Fe\,Cy_6$ e ferricianuro potassico $K_3\,Fe\,Cy_6$ non può essere riconosciuto nè con le reazioni dei composti ferrosi, nè con quelle dei composti ferrici. L'anomalia, attribuita *ab antiquo* all'esistenza di una speciale combinazione *organica*, è oggi spiegata chiaramente con la dissociazione elettrolitica, la quale ci dice che la soluzione dei due sali non contiene degli ioni semplici di ferro, ma degli ioni complessi di ferro- e di ferricianogeno, le cui reazioni sono ben diverse da quelle dei cationi ferroso e ferrico.

La tavola seguente lascia confrontare le reazioni date dal

ione ferroso $Fe^{\cdot\cdot}$ e dal ione ferrico $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ con quelle fornite da alcuni ioni complessi del ferro.

Nome del sale	Formola	Solfuro ammonico	Idrato di sodio	Solfocianato potassico
Cloruro ferroso	$Fe\,Cl_2$	Precipitato	Precipitato	Niente
» ferrico	$Fe\,Cl_3$	Idem	Idem	Colorazione
Ferrocianuro potassico	$K_4\,Fe\,Cy_6$	Niente	Niente	Niente
Ferricianuro »	$K_3\,Fe\,Cy_6$	Riduzione	Niente	Niente
Nitroprussiato sodico	$Na_2\,Fe\,(NO)\,Cy_5$	Colorazione	Niente	Niente

Gli ioni complessi si formano quasi sempre per unione di ioni semplici, nei quali sia molto piccola la forza con cui trattengono la loro rispettiva carica elettrica, cioè siano di debole *elettroaffinità*. E poichè i composti dotati di una elevata elettroaffinità sono più solubili di quelli, i cui ioni posseggono questa forza in grado minore, il risultato dell'unione degli ioni semplici è di facilitare la formazione di ioni più solubili.

Reazioni riversibili. — Mescolando delle sostanze capaci di reagire fra loro, formando cioè un *sistema chimico*, la reazione che prende origine conduce dopo un certo tempo, ad uno stato di *equilibrio chimico*, in cui tutte le sostanze reagenti si sono trasformate o coesistono in parte con i prodotti della reazione. L'acido iodidrico ad es., si può ottenere come è noto, riscaldando una miscela di idrogeno e iodo; la reazione $H + I = HI$, lenta nelle condizioni ordinarie, si accelera a misura che la temperatura si eleva, ma non conduce alla combinazione completa dell'idrogeno e dell'iodo messi a reagire. Questo arresto nella reazione, prima che le sostanze iniziali si siano trasformate per intero, si può riscontrare in moltissimi altri casi e in generale in tutte le reazioni che si compiono in un sistema chimico omogeneo, cioè fra sostanze poste nel medesimo stato fisico. In tali reazioni le sostanze iniziali e quelle prodotte dalla loro trasformazione sussistono le une in presenza delle altre, poichè i composti formati nella reazione rigenerano le sostanze pri

mitive. Così nel caso della sintesi dell'acido iodidrico, questo ha tendenza a sdoppiarsi nei suoi costituenti e la decomposizione, accelerata dall'elevarsi della temperatura, deve evidentemente condurre ad uno stato in cui la tendenza delle molecole di idrogeno ad unirsi a quelle di iodo sarà eguale alla tendenza dell'acido iodidrico a decomporsi. I prodotti iniziali e le sostanze formate nella reazione rimarranno allora gli uni in presenza delle altre in quantità invariabile, cioè si sarà raggiunto lo stato di equilibrio chimico fra le due reazioni opposte.

Le reazioni incomplete per limitazione reciproca, che conducono a questo equilibrio chimico, sono chiamate *riversibili* e si indicano sostituendo nell'equazione al segno della eguaglianza =, due freccie dirette in senso contrario, le quali ci dicono che la reazione può procedere tanto da sinistra verso destra, quanto da destra verso sinistra. Così, scriveremo:

$$H + I \rightleftarrows H\ I$$

La dissociazione elettrolitica di una sostanza disciolta è una reazione riversibile, poichè si effettua in un sistema omogeneo; in una soluzione di cloruro sodico si compie la reazione indicata con:

$$Na\ Cl \rightleftarrows Na^{\cdot} + Cl'$$

la quale procede da sinistra verso destra quando la diluizione aumenta e nel senso contrario allorchè si rende più concentrata la soluzione.

Lo studio delle condizioni in cui si compiono le reazioni riversibili, iniziato da Malaguti, da Bergmann e dal Berthollet, ha condotto alla *legge delle masse*, enunciata da Guldberg e Waale nel 1867, la quale ci afferma che: *in un sistema chimico lo stato di equilibrio è raggiunto, quando il prodotto delle concentrazioni delle sostanze reagenti, elevate alle potenze indicate dal numero delle molecole che delle dette sostanze partecipano alla reazione, diviso per il prodotto delle concentrazioni delle sostanze prodotte, pure elevate alle potenze espresse dal numero delle molecole che di quest'ultime sostanze partecipano, ha un valore costante.* Se questo rapporto fra i prodotti delle concentrazioni non con-

duce ad un valore costante, il sistema non è in equilibrio e in esso si producono delle reazioni sino a raggiungere lo stato di equilibrio.

Nel caso generale, indicando con A_1, A_2, A_3,.... le sostanze messe a reagire, con B_1, B_2, B_3,.... le sostanze formate e capaci di reagire fra loro per rigenerare le sostanze primitive, e con m_1, m_2, m_3,.... n_1, n_2, n_3,.... il numero di molecole delle diverse sostanze partecipanti alla reazione, l'equazione schematica sarà indicata da:

$$m_1 A_1 + m_2 A_2 + m_3 A_3 + \ldots \rightleftarrows n_1 B_1 + n_2 B_2 + n_3 B_3 + \ldots..$$

Lo stato di equilibrio è raggiunto quando fra le concentrazioni (*) delle diverse sostanze esiste la relazione:

$$\frac{a_1^{m_1} \times a_2^{m_2} \times a_3^{m_3} \times \ldots}{b_1^{n_1} \times b_2^{n_2} \times b_3^{n_3} \times \ldots} = K \qquad [1]$$

in cui a_1, a_2, a_3 e b_1, b_2, b_3 rappresentano le concentrazioni delle sostanze A_1, A_2, A_3 e B_1, B_2, B_3, e K la costante di equilibrio, la quale dipende dall'insieme delle condizioni fisiche dell'ambiente ove reagisce il sistema chimico: temperatura, pressione, natura del solvente, ecc.

Nel caso più semplice della reazione schematica:

$$A_1 + A_2 = B_1 + B_2$$

in cui reagisce per ciascuna sostanza una sola molecola, la espressione [1] diventa:

$$\frac{a_1 \times a_2}{b_1 \times b_2} = K$$

Se aumenta o diminuisce, per una causa qualunque, la concentrazione di una delle sostanze, il valore della costante K rimanendo immutato, debbono naturalmente variare le altre concentrazioni affinchè l'equilibrio chimico non venga tur-

(*) Si chiama *concentrazione* o *massa attiva* il numero di grammo-molecole di sostanza contenute nell'unità di volume, ordinariamente il litro, intendendo per grammo molecola il peso molecolare della sostanza espresso in grammi.

bato. Sciogliendo ad es. del cloruro sodico in acqua contenente digià degli anioni di cloro, la concentrazione di questi ioni è aumentata e se la dissociazione assume lo stato di equilibrio, è segno che la quantità dei cationi di sodio è minore della normale, cioè che la quantità di cloruro sodico non dissociata è maggiore di quella che si avrebbe quando l'acqua fosse stata inizialmente priva di cloroioni. Si deduce che *la dissociazione di una sostanza è diminuita dalla presenza di uno dei prodotti della dissociazione.*

Se il cambiamento prodotto nel sistema per il variare della concentrazione di una sostanza turba lo stato di equilibrio, la reazione chimica si sposta in un senso piuttosto che nell'altro. Se aumenta la concentrazione delle sostanze reagenti e diminuisce quella delle sostanze prodotte nella trasformazione, la reazione ha tendenza di procedere da sinistra verso destra e nel senso inverso se la concentrazione delle sostanze iniziali è in diminuzione. Se in una soluzione di tricloruro di antimonio $Sb\,Cl_3$ si aggiunge una soluzione di acido solfidrico, il trisolfuro di antimonio che si forma:

$$2\,(Sb^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,Cl') + 3(2H^{\cdot} + S'') = Sb_2\,S_3 + 6\,(H^{\cdot} + Cl')$$

essendo pochissimo solubile, si separa e viene allontanato dal sistema chimico omogeneo costituito dalla soluzione. La reazione procede allora da sinistra verso destra sino alla combinazione completa degli ioni $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$ e S'' e tanto più rapidamente quanto maggiore è, ad es., la concentrazione degli ioni dell'acido solfidrico. Ma se aggiungiamo alla miscela una certa quantità di acido cloridrico, per l'aumento avvenuto nella concentrazione degli ioni di questo acido, la reazione procede da destra verso sinistra e il trisolfuro di antimonio passa in soluzione rigenerando il tricloruro.

Il cloruro di sodio riscaldato con acido solforico si trasforma secondo l'equazione:

$$Na\,Cl + H_2\,SO_4 = Na\,HSO_4 + HCl$$

e la reazione è in questo caso completa, perchè l'acido cloridrico volatile si elimina dal sistema man mano che si forma, e la sua concentrazione diventa minima o nulla.

Se per *velocità di reazione* intendiamo *il rapporto della*

quantità di sostanza trasformata al tempo impiegato nella trasformazione, risulta evidente che questa velocità di reazione è direttamente proporzionale alle concentrazioni; per le sostanze reagenti essa va man mano diminuendo, mentre cresce quella riferita alle sostanze formate nella reazione e nello stato di equilibrio le due velocità debbono essere eguali fra loro.

La velocità di reazione può venire notevolmente accelerata dalla presenza di quantità anche molto piccole di sostanze estranee, le quali non partecipano alla reazione, riscontrandosi inalterate alla fine di questa ed esercitano perciò soltanto un'azione di presenza. Il fenomeno prende il nome di *catalisi* e si denominano *catalizzatori* queste sostanze accelleranti. Tale è ad es. l'azione del platino finamente suddiviso nella fabbricazione dell'anidride solforica per contatto, nella decomposizione rapida del perossido di idrogeno in acqua e ossigeno, ecc. I catalizzatori non provocano reazioni chimiche; essi facilitano soltanto le reazioni, che si effettuerebbero egualmente senza la loro presenza, ma con minor velocità.

La velocità di reazione aumenta con l'elevarsi della temperatura e sotto l'azione della luce, mentre la pressione ha una minima influenza per le reazioni che avvengono fra liquidi, grande per quelle che passano fra i gas, ove un aumento di pressione provoca un accrescimento nella velocità di reazione.

Colore degli ioni. — Il colore delle sostanze, dovuto all'assorbimento della luce, varia secondo che si considera la sostanza allo stato solido o allo stato gasoso, oppure in soluzione; in questo ultimo caso la natura del solvente ha pure una notevole influenza. Così il iodo metallico ha allo stato solido color grigio, allo stato liquido per fusione colorazione bruno scura, allo stato di vapore colorazione violetta, mentre è bruna la soluzione nell'etere solforico, nell'alcool e violetta quella nel cloroformio.

Per quanto concerne il colore delle soluzioni le esperienze di Ostwald, Gladstone, Krüss e di molti altri, hanno dimostrato che esso dipende dal colore proprio degli ioni in esse contenuti, il quale può venir influenzato dal colore delle molecole

indissociate dalla sostanza. Così il catione $Co^{\cdot\cdot}$ dei sali di cobalto è colorato in rosso e le soluzioni diluite dei sali che contengono questo catione presentano egual colorazione, ma la soluzione del cobalticianuro di potassio $K_3 Co Cy_6$ è incolora, perchè in essa il cobalto fa parte dell'anione complesso $Co Cy_6'''$. Il catione rameico $Cu^{\cdot\cdot}$ è azzurro, mentre il cloruro rameico indissociato è di color giallo bruno; in soluzione concentrata, essendo il cloruro di rame poco dissociato, la colorazione è verde per la presenza di ioni azzurri e di molecole giallo brune. Con l'aumentare della diluizione diventano sempre più numerosi i cationi azzurri e va scomparendo il color giallo bruno.

Soluzioni colloidali — Quanto fu detto nei precedenti paragrafi si applica alle soluzioni più o meno diluite, in cui le molecole della sostanza disciolta e gli ioni messi in libertà da questa sono omogeneamente distribuiti fra le molecole del liquido che funziona da solvente, e diventano invisibili, tanto che la massa liquida si presenta trasparente. Esistono però delle soluzioni, le quali contengono la sostanza disciolta non allo stato di molecole o di ioni liberi, ma bensì come minutissime particelle, che passano attraverso i fori della carta da filtro e sono costituite da complessi molecolari, di grandezza variabile, ma sempre notevolmente superiore a quella delle molecole isolate. Queste soluzioni sono dette *colloidali* e le sostanze tenute in sospensione prendono il nome di *colloidi*.

Come fece osservare il Graham nel 1862, la proprietà principale delle sostanze colloidali, tra cui ricordiamo ad es. l'acido silicico, l'idrato di alluminio, l'idrato di ferro, il solfuro di nichel, la gomma, la gelatina, l'ovoalbumina, ecc., è la piccola velocità con la quale si diffondono attraverso una membrana porosa, un foglio di pergamena ad es., al confronto di altre sostanze, che attraversano rapidamente la membrana permeabile e sono chiamate *cristalloidi*. Se si prende come unità il tempo di diffusione dell'acido cloridrico, le cifre qui riportate esprimono approssimativamente i tempi impiegati a diffondersi da alcune sostanze cristalloidi e colloidi:

Acido cloridrico . .	1	cristalloidi
Cloruro sodico . . .	2,3	
Saccarosio	7	
Albumina	49	colloidi
Caramello	98	

Le differenze notevoli fra le velocità di diffusione delle sostanze cristalloidi e colloidi deve dipendere dalla massa delle particelle che le formano e quindi, come sopra dicemmo, le soluzioni colloidali debbono contenere degli aggruppamenti di molecole, i quali si possono osservare in un certo qual modo mediante l'ultramicroscopio.

La notevole massa molecolare delle sostanze colloidali è dimostrata anche dal fatto osservato dal Quincke, cioè dalla presenza di cariche elettronegative nella loro soluzione, cariche dovute con molta probabilità all'attrito che si manifesta fra le molecole del solvente e quelle più grosse del colloide. Alcune di queste sostanze, come l'idrato di alluminio, l'idrato di ferro, ecc. si dimostrano nelle loro soluzioni cariche di elettricità positiva.

Le sostanze contenute nelle soluzioni colloidali si separano allo stato solido dopo un tempo quasi sempre molto lungo; si accelera la separazione con diversi metodi, ad es. con il calore, il quale agglomera le particelle di sostanza, ne aumenta il peso, obbligandole a separarsi dal liquido. Oppure si ricorre all'aggiunta di elettroliti: in questo caso intervengono le cariche elettriche poste sopra i cationi e gli anioni dell'elettrolito e quelle che si trovano sulle particelle del colloide. Si può facilmente supporre che le particelle del colloide si riuniscano attorno al ione caricato di elettricità di segno contrario, aumentando la massa, sino a separazione delle particelle. Quanto diciamo trova la sua applicazione nell'analisi chimica. Sovente è necessario lavare una sostanza che ha tendenza ad assumere lo stato colloidale; in questo caso lavandola con acqua si corre il pericolo di sciogliere un certo numero di particelle, mentre adoperando delle soluzioni di elettroliti, resta impedita la formazione di soluzioni colloidali. In tal modo si deve operare ad es. per il solfuro di nichel Ni S, il quale con l'acqua pura dà facilmente origine

a soluzioni colloidali, mentre ciò non avviene o si verifica soltanto in piccola proporzione se si lava con un elettrolito, ad es. con una soluzione di cloruro ammonico.

Ricorderemo ancora, che nella tecnica scientifica, le soluzioni colloidali sono per brevità chiamate *sole* e *idrosole* se il solvente è acqua; la sostanza colloidale che si separa da una soluzione colloidale sempre allo stato amorfo e qualche volta con aspetto di gelatina, si indica con la parola *gel* e *idrogel* se proviene da una idrosola.

CAPITOLO II.

Le operazioni dell'analisi chimica qualitativa.

Oggetto dell'analisi chimica qualitativa. — Di aiuto grandissimo alla Chimica, sia nel campo strettamente teorico, che in quello assai più vasto delle applicazioni industriali, l'analisi chimica ha per iscopo la determinazione degli elementi che entrano a costituire una miscela o una combinazione qualsivoglia. Se interessa conoscere soltanto la natura dei componenti, l'analisi che si effettua è detta *qualitativa;* ma se si vogliono valutare in peso o in volume le quantità dei componenti si deve ricorrere all'analisi *quantitativa.* Quest'ultima ha naturalmente degli stretti legami con l'analisi qualitativa, e ambedue richiedono la conoscenza dei principi fondamentali della Chimica generale e delle diverse proprietà caratteristiche degli elementi chimici e delle loro combinazioni.

L'origine dell'analisi chimica risale alle epoche più antiche e certo gli uomini che, migliaia di anni prima dell'êra volgare, conoscevano e preparavano il ferro, il piombo, il rame ecc. dovevano avere a loro disposizione dei processi per il riconoscimento dei minerali adoperati. Nacque appunto in tal modo la *docimasia* o *arte dei saggi,* sviluppatasi per opera degli alchimisti arabi, fra cui degno di ricordo Abu-Moussah-Dschabir, meglio conosciuto con il nome di *Gèber* (702-756), al quale erano noti metodi analitici sufficientemente esatti per la determinazione di piccole quantità di oro e di argento e per la differenzazione dei principali metalli conosciuti a quei tempi. Nel secolo XVIII l'uso del cannello ferruminatorio era comunissimo nell'analisi dei minerali e l'origine di molte reazioni oggi adoperate nei processi analitici risale a quei tempi. Grande impulso alla chimica analitica venne dato da Roberto Boyle (1626-1691), al quale si deve la scoperta di un buon numero di reazioni qualitative, dal Margraff, dallo Scheele

(1742-1786), da Bergmann, Gahn, Cronstedt e Vauquelin, i quali coordinarono sistematicamente le reazioni atte al riconoscimento delle sostanze e svilupparono i metodi d'analisi perfezionandoli in modo da facilitare la scoperta di nuovi elementi. Le linee generali del metodo sistematico di analisi per via umida si riscontrano chiaramente nel libro pubblicato nel 1816 da Luigi Giacomo Thénard (1777-1857) col titolo « Principî generali di analisi chimica », e furono in seguito sviluppati dal Persoz, dal Rose e particolarmente dal Classen e dal Fresenius, i cui lavori immortali hanno esteso il campo dell'analisi chimica e resi più spediti e più esatti i processi analitici.

La soluzione. — Tra le operazioni chimiche necessarie per analizzare una data sostanza, la soluzione è una delle più importanti. Il suo scopo è la preparazione di miscele molto intime formate da molecole di una o più sostanze con quelle di un liquido, cui si dà il nome di *solvente;* le miscele si presentano omogenee e sempre liquide. Se la sostanza che si scioglie, cioè passa allo stato liquido, è gasosa, il fenomeno viene chiamato più propriamente *assorbimento;* se la sostanza è liquida è detto *mescolanza* e si riserva il nome di *soluzione* al fenomeno che si produce allorchè la sostanza che si discioglie si trova allo stato solido.

Considerando soltanto quest'ultimo caso, è logico che la soluzione è tanto più facile quanto più la sostanza solida si trova allo stato di minima suddivisione e la temperatura alla quale si opera è elevata; inoltre essa si compie più rapidamente in un solvente agitato, che in un liquido in riposo, il quale si satura presto nelle parti poste a contatto della sostanza solida, diventando incapace di sciogliere nuove quantità, prima che ne abbia perduto per diffusione. Praticamente quindi la soluzione di una sostanza si effettua riscaldando la sostanza con il liquido agitato di tanto in tanto; vi sono però delle eccezioni, ad es. nel caso che la sostanza da sciogliere sia poco stabile a temperatura elevata o si sciolga assai più facilmente alla temperatura ordinaria. Allorquando il solvente adoperato è molto volatile o infiammabile, come l'alcool, l'etere, il solfuro di carbonio, ecc. è necessario riscaldare,

mai a fiamma diretta, ma sopra un bagno maria, in un recipiente unito ad un opportuno refrigerante, che condensa i vapori del solvente e li riporta nel recipiente.

I solventi possono provocare delle trasformazioni nella natura chimica della sostanza solida e allora essi vengono chiamati *solventi chimici;* così l'acido cloridrico scioglie il carbonato di calcio trasformandolo in cloruro. Se invece non viene alterata la natura chimica della sostanza solida, i solventi prendono il nome di *semplici;* in questo caso la sostanza che si scioglie conserva le proprietà primitive, salvo quelle dipendenti dalla forma, tanto che la si ricupera inalterata per evaporazione del solvente. Un solvente semplice per un gran numero di sostanze è l'acqua.

Una soluzione è *satura* quando contiene disciolta la massima quantità di sostanza capace di sciogliersi a quella temperatura e pressione; la soluzione satura non ha più alcuna ulteriore azione sulla sostanza solida con la quale è a contatto. La solubilità di una sostanza si misura in due modi:

1) Secondo Gay-Lussac, dalla quantità di sostanza capace di sciogliersi in 100 gr. del solvente.

2) Secondo Etard, dalla quantità di sostanza che si trova in 100 gr. della sua soluzione satura ad una temperatura determinata.

Si deve tener presente che molto sovente *la solubilità di una sostanza è notevolmente diminuita dalla presenza nel solvente di composti aventi un ione eguale.* Ad esempio il carbonato di bario si scioglie facilmente quando lo si aggiunge a poco a poco a dell'acido cloridrico molto diluito; ma l'azione dissolvente è lenta e quasi incompleta quando il carbonato baritico è introdotto in una soluzione concentrata di acido cloridrico, poichè il cloruro di bario che si forma è solubile nell'acqua, ma pochissimo nell'acido cloridrico, in conseguenza di quanto fu detto a pag. 17, cioè della diminuita dissociazione per l'aumento nella concentrazione dei cloroioni. Il fenomeno è generale e conduce logicamente a ritenere che la solubilità di una sostanza solida deve diminuire con il crescere della quantità dell'altra sostanza avente il ione eguale. Se in una soluzione satura aumenta la concentrazione di uno dei suoi ioni, essa diventa *soprasatura,* cioè contiene più

sostanza della necessaria per renderla satura a quella data temperatura e pressione; in tali condizioni la sostanza si separa allo stato solido, sino a rendere nuovamente satura la soluzione.

In una soluzione satura il prodotto della concentrazione degli ioni liberati dalla sostanza disciolta è una quantità costante, caratteristica per ogni sostanza e si chiama *prodotto di solubilità*. Se la soluzione è soprasatura, il prodotto della concentrazione degli ioni è maggiore del prodotto di solubilità e il composto disciolto si separa allo stato solido sino a che nella soluzione si è raggiunto il valore del prodotto di solubilità. Il contrario si riscontra in una soluzione non satura, nella quale si debbono sciogliere nuove quantità della sostanza solida sino a raggiungere il punto di saturazione.

La conoscenza del prodotto di solubilità riesce vantaggiosa nella determinazione delle condizioni in cui si effettua la soluzione di una sostanza. Ad es. l'idrato di magnesio $Mg(OH)_2$ è pochissimo solubile nell'acqua e quindi debolmente dissociato; trattandolo con acqua e poscia con un acido molto dissociato, poniamo dell'acido cloridrico, gli idrogenioni di questo si uniscono agli ossidrilioni della base per formare dell'acqua praticamente non dissociata:

$$(Mg^{\cdot\cdot} + 2\,OH') + 2\,(H^{\cdot} + Cl') = (Mg^{\cdot\cdot} + 2\,Cl') + 2\,H_2O$$

Si verifica quale conseguenza, una diminuzione nella concentrazione degli ossidrilioni e cioè una diminuzione nel valore del prodotto di solubilità; deve sciogliersi una nuova quantità di idrato per riottenersi la saturazione e il processo continua sino alla soluzione completa dell'idrato di magnesio.

In modo analogo si spiega la solubilità negli acidi forti dei sali normali di alcuni acidi deboli, ad es. del fosfato tricalcico nell'acido cloridrico; gli ioni PO_4''' del fosfato di calcio formano con gli idrogenioni provenienti dall'acido cloridrico, dell'acido fosforico poco dissociato; per ristabilire il prodotto di solubilità si sciolgono altre quantità del fosfato tricalcico e così di seguito.

Non sempre l'aggiunta ad una soluzione di un elettrolito avente un ione eguale provoca una diminuzione nella solubilità; si verifica un aumento anche abbastanza sensibile

quando le due sostanze reagiscono fra loro per formare degli ioni complessi. In questo modo si spiega l'azione solvente esercitata dal cianuro potassico verso molti cianuri insolubili, la solubilità nell'idrato ammonico del cloruro di argento, dell'ossido di rame, ecc. Con il cloruro d'argento si forma il catione complesso $Ag(NH_3)'_2$ solubile nell'idrato ammonico; la diminuita concentrazione dei cationi di argento, provenienti dalle poche molecole del cloruro d'argento dissociate, permette a nuove molecole di questo sale di passare in soluzione sino a raggiungere il punto di saturazione, ottenuto il quale si torna a rompere l'equilibrio per formazione di nuovi cationi complessi e così via. Ricordiamo a questo proposito che non esistono composti rigorosamente insolubili; quelli che praticamente si possono considerare come tali, forniscono tuttavia un numero, molto piccolo è vero, di ioni. La differenza sta quindi soltanto nella quantità di sostanza che può rimanere disciolta nell'unità di solvente; quando tale quantità è così piccola da non potere essere svelata, si può considerare la sostanza come *praticamente* insolubile. Ad es. nell'acqua posta sopra a del solfato di bario $BaSO_4$, si trovano alcuni ioni di $Ba^{\cdot\cdot}$ e SO_4'', i quali sono sufficienti a saturare la soluzione a quella temperatura e non si possono riconoscere con i metodi di indagine attualmente a nostra disposizione.

Da quanto abbiamo esposto risulta che la formazione degli ioni dipende dal *potere dissociante* del solvente. Questa proprietà dissociante è posseduta in grado diverso dai differenti solventi, così l'acido cloridrico, moltissimo dissociato nell'acqua, lo è molto meno quando è sciolto nell'alcool e quasi nulla nell'acetone e nell'etere. Il toluene, il cloroformio e altri liquidi organici non hanno potere dissociante; le sostanze disciolte in questi liquidi, qualunque esse siano, non formano ioni e le soluzioni non sono elettroliti. L'acqua è invece uno dei liquidi che ha maggior potere dissociante. Sono state elaborate numerose ipotesi per spiegare questa proprietà dei solventi, in ispecie da Ciamician, Nernst, Werner, Brühl, ecc.; ma nessuna è rigorosamente esatta e il problema è tuttora oggetto di investigazioni.

Precipitazione. — Operazione inversa alla precedente è la *cristallizzazione*, cioè la separazione, allo stato cristallino, di una sostanza disciolta dal solvente; questa sostanza si separa per soprasaturazione della soluzione, provocata da una evaporazione del solvente o da un abbassamento della temperatura. La cristallizzazione è un'operazione poco applicata nell'analisi chimica; non così la *precipitazione*, nella quale la separazione della sostanza solida si compie in un tempo molto più breve che nella cristallizzazione. Essa serve sopratutto a riconoscere le sostanze separate sia per il loro colore, che per le loro proprietà chimiche caratteristiche. La sostanza solida separatasi in seno al liquido prende il nome di *precipitato*, qualunque sia l'aspetto fisico, anche se il composto insolubile si porta non al fondo del recipiente, ma alla superficie del liquido, perche più leggero di questo.

La precipitazione può prodursi:

I. Per aggiunta di una sostanza che altera la natura del solvente e obbliga a separarsi senza alterazione la sostanza disciolta; così il solfato di calcio si separa dalla sua soluzione acquosa, quando vi si aggiunge dell'alcool, poichè è insolubile nell'alcool anche diluito.

II. Per aggiunta di una sostanza che provoca la formazione, per semplice o doppia sostituzione, di una nuova sostanza, insolubile nelle condizioni in cui si forma; così aggiungendo dell'acido cloridrico ad una soluzione di nitrato d'argento, precipita il cloruro d'argento insolubile. In questo caso, che è il più comune, si può enunciare la regola generale seguente: *ogni volta che si trovano insieme gli ioni di un composto difficilmente solubile, deve separarsi il composto appena la soluzione è diventata satura.* Così quando degli ioni di $Ba^{\cdot\cdot}$ e di SO_4'' sono messi a contatto, si determina la precipitazione del solfato di bario $Ba\,SO_4$, il quale, essendo pochissimo solubile, rende presto la soluzione satura e allora si separa; in questo caso, per quanto fu detto a pag. 25, il prodotto della concentrazione dei due ioni deve essere almeno eguale al prodotto di solubilità del solfato di bario.

Ogni precipitazione è quindi preceduta da uno stato di soprasaturazione della soluzione, il quale deve essere turbato

per facilitare la separazione della sostanza insolubile, ciò che si determina con una agitazione prolungata del liquido. La temperatura, accelerando la velocità della reazione, favorisce sovente la formazione dei precipitati; altre volte, come per il cloruro di piombo, è necessario determinare la precipitazione a temperatura bassa.

I precipitati si separano allo stato cristallino o allo stato amorfo. Questi ultimi talvolta assumono per riposo forme cristalline e si presentano sotto forma di polvere più o meno densa, di fiocchi sovente gelatinosi, caseosi, ecc. Quando il precipitato è così tenue da restare in sospensione nel liquido, si dice che si ha un *intorbidamento*; con il tempo esso si depone e il liquido diventa trasparente.

Filtrazione e lavaggio dei precipitati. — Quando si desidera separare un precipitato dalla soluzione si deve ricorrere alla decantazione o alla filtrazione. La *decantazione* è applicabile ai precipitati che si depositano facilmente sul fondo del recipiente, causa il loro elevato peso specifico. Si effettua inclinando il recipiente in modo che il liquido effluisca lentamente, a fine di non trascinare con sè particelle di sostanza solida. Si ricorre anche ai sifoni o alle pipette.

La *filtrazione* è la separazione di una sostanza solida per passaggio attraverso un filtro, il quale trattiene le particelle in sospensione. Come filtro si adopera, per liquidi molto acidi o caustici, della lana di vetro; più frequentemente della carta non collata, omogenea, lavata con acido fluoridrico e cloridrico e quasi priva di sostanze minerali. Si ricorre a filtri a pieghe allorchè si desidera ottenere un liquido limpido, trascurando il precipitato; essi filtrano rapidamente. Si impiegano invece filtri lisci quando si deve raccogliere il precipitato; si ottengono piegando in quattro un foglio di carta da filtro, tagliando i bordi circolarmente e adattandolo ad un imbuto di vetro o di porcellana, in modo che si abbiano da una parte 3 fogliettini e dall'altra uno solo. Affinchè tali filtri si adattino bene all'imbuto, le pareti di questo devono avere una forma conica ben regolare e formare un angolo di 60°. Il filtro deve essere sempre di dimensioni più piccole dell'imbuto e aderire perfettamente alle pareti dell'imbuto; le

dimensioni debbono però essere in proporzione alla quantità di precipitato da raccogliere e tali da lasciare sempre uno spazio sufficiente per il liquido di lavaggio. Per evitare spruzzi e perdite di sostanza si dirige il liquido sul filtro, conducendolo lungo una bacchetta di vetro sulle pareti del filtro. È conveniente, nella maggior parte dei casi, umettare il filtro con acqua o con il solvente che deve attraversarlo; la filtrazione è in tal modo resa più rapida e le particelle solide passano meno facilmente attraverso i pori della carta.

Perchè la filtrazione avvenga facilmente è bene che il precipitato non sia costituito da particelle molto tenui; si ingrossano le particelle con il lasciare in riposo per qualche tempo il precipitato insieme al liquido in cui si è formato o mediante un conveniente riscaldamento.

La filtrazione è accelerata da una aspirazione; questa si può ottenere con una pompa opportuna, ma nell'analisi chimica si preferisce aumentare semplicemente l'altezza della colonna di liquido posta nel tubicino dell'imbuto, al disotto del filtro, producendo in tal modo una continua aspirazione. La temperatura facilita altresì la filtrazione; se nulla si oppone è quindi conveniente effettuare la filtrazione a caldo, mediante apparecchi speciali.

Succede talvolta, con un precipitato amorfo, di ottenere un liquido filtrato ancora torbido; ciò dipende dallo stato colloidale assunto dal precipitato. Si evita o si diminuisce questo inconveniente con il far bollire a lungo il precipitato nel liquido in cui si è formato, allo scopo di rendere più voluminose le particelle in sospensione.

Raccolto sul filtro il precipitato, lo si deve lavare con solventi appropriati per esportare le sostanze trattenute meccanicamente. Il solvente, contenuto in recipienti speciali chiamati *spruzzette*, come quello rappresentato dalla fig. 1, deve essere indifferente verso il precipitato; si adopera, salvo casi speciali, acqua distillata. Il getto del liquido di lavaggio deve essere diretto prima sull'orlo del filtro, per staccare le particelle di sostanza ivi esistenti e riunirle nella parte più stretta dell'imbuto. Inoltre prima di aggiungere nuovo liquido di lavaggio si deve

Fig. 1. Spruzzetta.

sempre attendere che il liquido che si trova sul filtro sia tutto eliminato; giova assai più versare sul filtro piccole porzioni del liquido ogni volta, che aggiungerne grandi quantità. Il lavaggio deve essere continuato sino a che il liquido di lavaggio non contenga più le sostanze estranee da allontanare; non essendoci alcuna sostanza veramente insolubile, questo risultato deve naturalmente esser raggiunto con la minor quantità possibile di solvente.

Evaporazione e disseccazione. — Quando una soluzione è troppo diluita per essere adoperata, è necessario concentrarla, cioè eliminare una certa quantità del solvente. L'operazione prende il nome di *evaporazione* quando non si ricupera il solvente che passa allo stato di vapore, mentre chiamasi *distillazione* la separazione di una sostanza liquida volatile da una sostanza solida non volatile, con ricupero del solvente vaporizzato. Si ricorre all'evaporazione anche quando si vuole eliminare da una soluzione delle sostanze facilmente volatili; così scaldando una soluzione contenente acido solfidrico, questo si elimina per evaporazione.

L'evaporazione si raggiunge quasi sempre facilitando l'eliminazione del solvente mediante il riscaldamento della soluzione in capsule di porcellana, in bicchieri di vetro, in generale in recipienti a grande superficie. Il riscaldamento può essere fatto sopra un bagno-maria quando non si debba superare la temperatura di 100° C; nei casi comuni si riscalda a fiamma diretta. Si deve evitare più che è possibile di evaporare delle soluzioni molto alcaline in recipienti di vetro o di porcellana, i quali sono attaccati sensibilmente dagli alcali caustici ad alta temperatura; si ricorre per questi liquidi a recipienti di argento o di platino.

L'*evaporazione a secco* si compie quando l'evaporazione di una soluzione si spinge sino all'eliminazione completa del solvente, cioè sino ad ottenere la sostanza disciolta allo stato solido e secco. Per evitare rotture del recipiente, si deve riscaldare, invece che a fiamma diretta, a bagno-maria pei solventi facilmente volatili, o sopra un cartone d'amianto o in un bagno di sabbia, cioè in una ciotola di ferro piena di sabbiolina, la quale distribuisce con maggior uniformità il calore sul fondo del recipiente.

Se si deve essiccare delle sostanze solide, ad es. dei precipitati pastosi, si ricorre quasi sempre a speciali apparecchi, come le stufe ad aria, ad olio, ecc. in cui l'eliminazione del liquido è ottenuta per riscaldamento, oppure nell'essiccatore ad acido solforico, nel quale l'assorbimento del solvente è facilitato dall'igroscopicità dell'acido solforico concentrato.

Calcinazione. — Lo scopo di questa operazione è di allontanare da una miscela di sostanze diverse quelle più volatili, mediante il riscaldamento a temperatura sufficientemente elevata. Così in una miscela di cloruro di potassio e di cloruro di ammonio, quest'ultimo si elimina allo stato di vapore con la calcinazione. Si opera generalmente in crogiuoli di porcellana, di argento o di platino, riscaldando fortemente; il recipiente si pone sopra un triangolo di ferro rivestito di terra refrattaria. Si deve badare che il crogiuolo di platino non tocchi direttamente il ferro, poichè ad alta temperatura si formerebbe una lega di platino e ferro, e il crogiuolo verrebbe danneggiato.

Se durante il riscaldamento si vuol pure far intervenire l'azione dell'ossigeno atmosferico, è necessario tenere il crogiuolo aperto e alquanto inclinato, per rendere più facile l'accesso dell'aria.

L'impiego dei recipienti di platino esige alcune precauzioni per evitare il loro deperimento. Non si debbono adoperare con sostanze capaci di svolgere cloro, nè riscaldare con nitrati, arseniati, alcali caustici, cianuri alcalini, zolfo, solfuri e tiosolfati metallici, fosfati in presenza di sostanze organiche o di carbonio, ecc. Poichè il platino ad alta temperatura assorbe del carbonio e diventa fragile, il riscaldamento deve effettuarsi in una fiamma priva di particelle carboniose incombuste. Evitare che il metallo venga a contatto con ferro, piombo, zinco, stagno, antimonio, bismuto ecc. per impedire la formazione di leghe facilmente fusibili.

Sublimazione. — Si chiama *sublimazione* il processo fisico che consiste nel trasformare con il calore una sostanza solida in vapori, i quali si condensano per raffreddamento nuovamente allo stato solido; il prodotto della condensazione

dei vapori prende il nome di *sublimato*. Si raggiunge in tal modo l'eliminazione di alcune sostanze facilmente volatili, che passando allo stato solido assumono un aspetto caratteristico. Così il solfuro di mercurio fornisce un sublimato dal color rosso.

Disaggregazione. — Nell'analisi chimica è molto praticata la *disaggregazione*, la quale ha lo scopo di rendere solubili nei comuni solventi quelle sostanze che non si disciolgono, riscaldandole a temperatura elevata con speciali composti chimici, che reagendo con esse formano dei nuovi prodotti capaci di sciogliersi. Si adoperano per disaggregare: i carbonati alcalini, l'idrato di bario, il bisolfato potassico o sodico, ecc., che, ben mescolati con la sostanza da trasformare, si riscaldano sino a fusione. Così il solfato di bario, insolubile nell'acqua e negli acidi, per fusione con carbonato sodico, passa allo stato di carbonato:

$$Ba\,SO_4 + Na_2\,CO_3 = Ba\,CO_3 + Na_2\,SO_4$$

il quale è solubile nell'acido cloridrico diluito.

Ossidazione. — Con questo nome si comprende non solo l'addizione di ossigeno ad un elemento o ad un composto chimico, ma anche il passaggio di un elemento da una valenza a quella superiore. È così che si dice ossidazione del piombo la formazione dell'ossido di piombo per riscaldamento del metallo all'aria:

$$Pb + O = Pb\,O$$

ed è anche considerata come un'ossidazione la trasformazione del cloruro ferroso in cloruro ferrico per azione del cloro:

$$Fe\,Cl_2 + Cl = Fe\,Cl_3$$

nel qual caso, il ferro da bivalente passa allo stato di trivalente. E poichè, come fu detto a pag. 4, la valenza di un elemento coincide con il numero delle cariche elettriche poste sopra i suoi ioni, è lecito dedurre che *nelle ossidazioni si ha sempre un'addizione di cariche elettriche positive o una sottrazione di cariche negative.*

È così che si spiega ad es. il potere ossidante del permanganato potassico $KMnO_4$, in cui il manganese è eptavalente; allorchè esso è posto, in un ambiente acido, a contatto con una sostanza ossidabile, il manganese passa allo stato di bivalente, formando un sale manganoso, e perde quindi cinque cariche positive, le quali si addizionano ai cationi ossidabili. Nel caso di sali ferrosi, un ione Mn eptavalente trasforma 5 ioni ferrici, poichè ogni ione ferroso fissa una carica positiva per passare allo stato di ione ferrico:

$$5Fe^{\cdot\cdot} + Mn^{::::} = 5Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Mn^{\cdot\cdot}$$

I principali agenti di ossidazione, oltre all'ossigeno e all'ozono, pochissimo adoperati nell'analisi chimica, sono:

I) I *perossidi* metallici e di idrogeno, a cui si associano i peracidi, come l'acido monopersolforico H_2SO_5 e i persali, quali il perborato di sodio $Na_2B_4O_8$, il percarbonato potassico $K_2C_2O_6$. La loro azione ossidante molto energica è dovuta alla loro rapida decomposizione in ossigeno, accompagnata da notevole sviluppo di calore:

$$H_2O_2 = H_2O + O$$
$$Na_2O_2 + H_2O = 2NaOH + \dot{O}$$

L'ossigeno può essere fissato direttamente o togliere idrogeno ad un acido per mettere in libertà l'anione:

$$2HCl + H_2O_2 = 2H_2O + Cl_2$$

il quale si unisce al composto ossidabile aumentandone la valenza.

Il perossido di piombo PbO_2 e quello di manganese esplicano la loro azione solo in presenza di acidi:

$$PbO_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O + O$$

II) L'*acido nitrico* HNO_3 deve il potere ossidante alla facile decomposizione nella sua anidride N_2O_5 che si scinde immediatamente in biossido d'azoto e ossigeno:

$$N_2O_5 = 2NO_2 + O$$

oppure in ossido di azoto e ossigeno:

$$N_2O_5 = 2NO + 3O$$

L'ossigeno, in presenza di acidi, libera da questi l'anione da fissare al composto ossidabile. Per es. nel caso della trasformazione del cloruro ferroso in cloruro ferrico, con l'intervento dell'acido cloridrico:

$$Fe\,Cl_2 + HCl + HNO_3 = Fe\,Cl_3 + NO_2 + H_2\,O$$

III) L'*acido permanganico* $HMn\,O_4$ e i suoi sali sono energici ossidanti, tanto in soluzione acida che alcalina. In soluzione acida si forma il sale manganoso corrispondente:

$$2HMn\,O_4 + 2H_2\,SO_4 = 2Mn\,SO_4 + 3H_2\,O + 5O$$

In soluzione alcalina si precipitano invece derivati idrati del perossido di manganese e l'acido permanganico cede soltanto tre atomi di ossigeno:

$$2HMn\,O_4 = 2Mn\,O_2 + H_2\,O + 3O$$

L'azione ossidante è quindi meglio utilizzata in soluzione acida.

IV) L'*acido bicromico* $H_2\,Cr_2\,O_7$ agisce soltanto in soluzione acida e il suo potere ossidante è basato sulla instabilità dell'anidride cromica $Cr\,O_3$, la quale si decompone in sesquiossido di cromo e ossigeno; si produce il sale cromico corrispondente poichè si opera in presenza di un acido:

$$H_2\,Cr_2\,O_7 + 3H_2\,SO_4 = Cr_2\,(S\,O_4)_3 + 4H_2\,O + 3O$$

Una molecola di acido bicromico, in cui ogni atomo di cromo è esavalente, cede 6 cariche elettriche positive per trasformarsi allo stato di atomi trivalenti.

V) Gli *alogeni*: cloro, bromo e iodo, agiscono sia direttamente, come nella trasformazione suaccennata del cloruro ferroso in cloruro ferrico, sia indirettamente togliendo idrogeno all'acqua o agli acidi presenti:

$$Cl_2 + H_2\,O = 2H\,Cl + O$$

$$2Fe\,SO_4 + H_2\,SO_4 + Cl_2 = Fe_2\,(SO_4)_3 + 2HCl$$

A questo gruppo appartengono pure l'*acido ipocloroso* $HClO$, l'*acido clorico* $HClO_3$ e i loro sali, in cui il potere ossidante è dovuto alla loro facile decomposizione in ossigeno o in cloro per trattamento con acidi:

$$HClO + HCl = H_2O + Cl_2$$
$$HClO_3 + 5HCl = 3H_2O + 3Cl_2$$
$$2KClO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2ClO_2 + H_2O + O$$

Si adoperano ancora in casi particolari altri speciali agenti ossidanti, che studieremo man mano che l'occasione si presenterà.

Riduzione. — Le azioni di riduzione hanno lo scopo di trasformare una sostanza ossigenata in un'altra meno ricca o assolutamente priva di ossigeno, come:

$$Fe_2O_3 + C = CO + 2FeO$$
$$FeO + C = CO + Fe$$

oppure di diminuire la valenza posseduta da un elemento:

$$FeCl_3 + H = HCl + FeCl_2$$

Per analogia a quanto si è detto per le reazioni di ossidazione, si può dedurre che *nelle riduzioni si ha sempre un acquisto di cariche elettriche negative o una diminuzione di cariche elettriche positive;* l'equazione precedente può infatti essere rappresentata più semplicemente così:

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H = Fe^{\cdot\cdot} + H^{\cdot}$$

Tra le sostanze dotate di potere riducente, prenderemo in esame le seguenti, riservandoci di occuparci di quelle meno importanti nelle singole loro applicazioni:

I) L'*idrogeno nascente* viene fatto sviluppare in soluzione acida, per azione di un metallo, quale zinco, ferro, cadmio, alluminio, magnesio, sopra acido solforico o cloridrico, o in soluzione alcalina, per trattamento di alluminio, zinco, dell'amalgama di sodio, o della lega di Devarda (50 p. di rame, 5 p. zinco e 45 p. di alluminio) con un idrato alcalino. Il potere riducente dell'idrogeno si manifesta alla temperatura ordinaria soltanto quando l'elemento si trova allo stato nascente, nel quale stato si unisce all'ossigeno per formare acqua, oppure ad anioni per dare origine ad acidi:

$$AgCl + H = HCl + Ag$$
$$HNO_3 + 4H_2 = 3H_2O + NH_3$$

II) L'*acido solfidrico* H_2S ha potere riducente per la facile sua decomposizione in zolfo e idrogeno, il quale reagisce come sopra è indicato:

$$2HNO_3 + 3H_2S = 4H_2O + 2NO + 3S$$
$$2FeCl_3 + H_2S = 2HCl + 2FeCl_2 + S$$

Anche i suoi sali, come il solfuro d'ammonio $(NH_4)_2S$, agiscono da riduttori.

III) Le riduzioni provocate dall'*anidride solforosa* SO_2 avvengono in soluzione acida e vanno attribuite anch'esse più esattamente all'idrogeno messo in libertà dall'acqua per azione dell'anidride:

$$H_2O + SO_2 = H_2 + SO_3$$

e l'anidride solforica passa tosto allo stato di acido solforico. Una soluzione di cloruro di oro nell'acqua viene ridotta in oro metallico:

$$2AuCl_3 + 6H_2O + 3SO_2 = 2Au + 6HCl + 3H_2SO_4$$

che si può scrivere più semplicemente:

$$(Au^{\cdots} + 3Cl') + 3H = Au + 3(H^{\cdot} + Cl')$$

cioè ogni catione di oro cede le sue tre cariche elettriche a tre atomi di idrogeno, i quali passano allo stato di ioni.

IV) L'*acido iodidrico* HI deve l'azione riducente alla sua decomposizione in idrogeno e iodo, il quale, può però funzionare successivamente da ossidante ed è quindi necessario fissarlo man mano che si libera, ad es. con fosforo, che rigenera l'acido iodidrico. Così l'acido nitrico viene ridotto in ossido di azoto:

$$HNO_3 + 3HI = 2H_2O + NO + 3I$$

Non è molto adoperato nell'analisi qualitativa.

V) Il *cloruro stannoso* $SnCl_2$ agisce in soluzione acida o alcalina come un buon riduttore, per la tendenza che ha di passare allo stato di cloruro stannico, ad es.:

$$2FeCl_3 + SnCl_2 = 2FeCl_2 + SnCl_4$$

In soluzione alcalina va considerato con maggior esattezza come stannito alcalino, formatosi nella reazione:

$$Sn\,Cl_2 + 4KOH = K_2\,Sn\,O_2 + 2KCl + 2H_2O$$

il quale tende a passare allo stato di metastannato alcalino $K_2\,Sn\,O_3$, sottraendo ossigeno. Così l'idrato di bismuto viene ridotto in bismuto metallico, secondo l'equazione:

$$2\,Bi\,O_3\,H_3 + 3\,K_2\,Sn\,O_2 = 2\,Bi + 3\,K_2\,Sn\,O_3 + 3\,H_2O$$

la quale può rappresentarsi anche così:

$$2\,Bi^{\cdots} + 3\,Sn^{\cdot\cdot} = 2\,Bi + 3\,Sn^{::}$$

mettendo in evidenza l'aumento nelle cariche elettriche dello stagno e quindi la sua ossidazione.

VI) Il *solfato ferroso* $Fe\,SO_4$ agisce in soluzione acida o neutra come energico riduttore per la tendenza propria dei sali ferrosi di passare allo stato di sali ferrici:

$$Au\,Cl_3 + 3\,Fe\,SO_4 = Fe_2\,(SO_4)_3 + Fe\,Cl_3 + Au$$

la quale equazione può essere più semplicemente rappresentata con:

$$Au^{\cdots} + 3Fe^{\cdot\cdot} = Au + 3\,Fe^{\cdots}$$

Accenneremo più oltre ad altri riduttori di minor importanza.

CAPITOLO III.

Gli apparecchi per l'analisi chimica.

Apparecchi per il riscaldamento. — L'ossidazione diretta degli elementi è sempre accompagnata da sviluppo di calore, il quale può produrre l'incandescenza dell'elemento o del prodotto della reazione; il fenomeno prende il nome di *combustione* e si suol dare nel linguaggio comune il nome di *comburente* al gas in cui si compie la ossidazione e di *combustibile* alla sostanza che brucia. Non tutte le combustioni sono accompagnate da *fiamma*, la quale viene definita come una colonna di gas o di vapori incandescenti. Tutte le sostanze che non sono volatili o dànno prodotti gasosi non combustibili bruciano senza fiamma; così un pezzo di carbone di legna, un filo di magnesio; mentre il legno, i grassi, la cera, ecc. pur non essendo volatili, producono sotto l'azione del calore dei prodotti gasosi combustibili e quindi bruciano con fiamma.

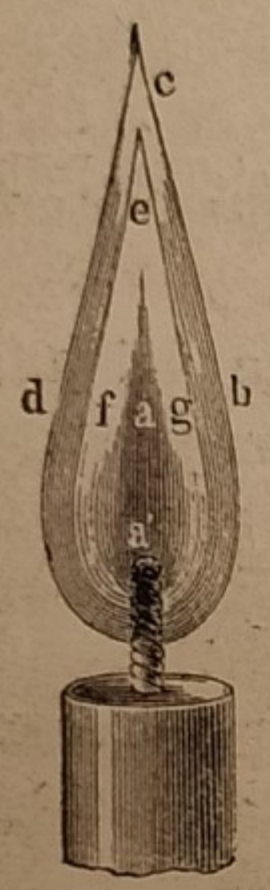


Fig. 2 — La fiamma di una candela.

In una fiamma, come in quella tipica di una candela, si distinguono tre zone principali, rappresentate nella fig. 2:

1) Una zona centrale *a a'* oscura, formata da gas provenienti dalla decomposizione dell'acido stearico della candela e incapaci di bruciare per mancanza di ossigeno; si riscontrano delle particelle di carbonio libere a temperatura molto bassa.

2) Una zona mediana *f e g* luminosa, dove la temperatura è alquanto elevata; qui non avviene, per difetto di aria, una combustione completa delle sostanze gasose, ma brucia soltanto l'idrogeno, mentre le particelle di carbonio diventano incandescenti e irradiano luce.

3) Una sottile zona esterna *b c d*, chiamata comunemente *mantello esterno*, poco luminoso, dal color azzurrognolo, in

cui la temperatura è molto alta, per la combustione completa provocata dalla presenza di molto ossigeno.

Causa la diversa natura chimica, le due ultime zone posseggono delle reazioni differenti: la zona mediana, ricca di particelle di carbonio allo stato incandescente, ha potere riduttore, perchè il carbonio arroventato è avido di ossigeno ed è capace di toglierlo a quelle sostanze che ne contengono. La zona esterna, ricca invece di ossigeno atmosferico riscaldato, manifesta proprietà inverse, e funziona cioè da ossidante.

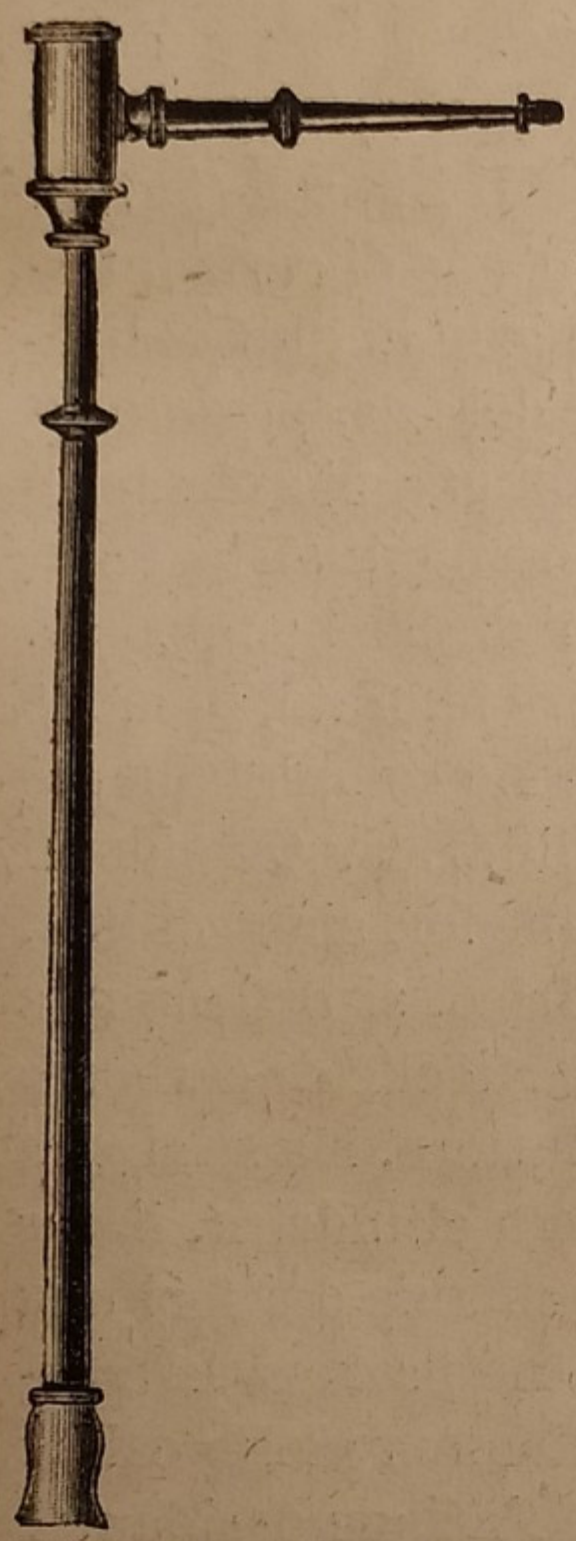


Fig. 3 — Cannello ferruminatorio.

Quando con un mezzo opportuno si fa penetrare nella zona riducente una corrente di aria, l'ossigeno di questa provoca la combustione delle particelle di carbonio roventi, elevando la temperatura della zona e rendendola ossidante. Si adopera per questo scopo il *cannello ferruminatorio*, introdotto dal Berzelius nell'analisi dei minerali, e rappresentato dalla fig. 3. È un piccolo tubo di ottone o di argentana, lungo da 20 a 25 cm., piegato ad angolo retto, con un'estremità svasata che serve da imboccatura e l'altra estremità appuntita; verso l'angolo retto vi è una camera cilindrica o sferica, la quale serve da serbatoio di aria e a trattenere l'umidità trascinata dall'aria soffiata mediante la bocca.

Se la punta del cannello ferruminatorio viene tenuta sull'orlo della fiamma e si soffia moderatamente, si produce una corrente di aria che fa piegare la fiamma, allungandola a punta nella direzione della corrente e si ha un *dardo riducente*, poichè fra la parte oscura interna e il mantello esterno appena visibile, si ha una zona luminosa, molto sviluppata, la quale si presta per studiare l'azione del suo potere riduttore sopra le sostanze.

Se invece si introduce la punta del cannello ferruminatorio

per qualche mm. nella fiamma, e si soffia piuttosto forte l'aria immessa provoca la formazione di un *dardo ossidante*, colorato in azzurro, con l'estremità alquanto brillante; introducendovi una sostanza, particolarmente a poca distanza dall'estremità, si possono osservare i fenomeni provocati dalla temperatura elevata e dall'azione ossidante.

La fiamma riducente e quella ossidante sono ottenute senza cannello nella lampada a gas di Bunsen (fig. 4), nella quale viene bruciato il gas di carbon fossile. Essa è formata da un piede in ghisa attraversato dal canale adduttore del gas, piegato ad angolo retto e terminante, con una piccola apertura, nel centro di una camera cilindrica, munita al basso di due fori in direzione opposta. All'esterno gira un anello pure biforato, in modo da potere chiudere più o meno completamente le aperture della camera cilindrica. Quando si gira l'anello in modo che i due fori siano chiusi, e si accende il gas in alto del tubo cilindrico, si ottiene una fiamma luminosa, poco calda, ricca di particelle di carbonio incandescenti e dotata quindi di potere riduttore. Ma se si gira l'anello in modo da aprire i fori della camera cilindrica, il gas che sfugge nell'interno in piccolo getto, richiama dai fori una corrente di aria, che, mescolandosi al gas, ne provoca la combustione completa; si ottiene allora una fiamma molto calda, oscura, alla quale si ricorre per studiare l'azione ossidante, l'influenza della temperatura elevata sulle sostanze, ecc.

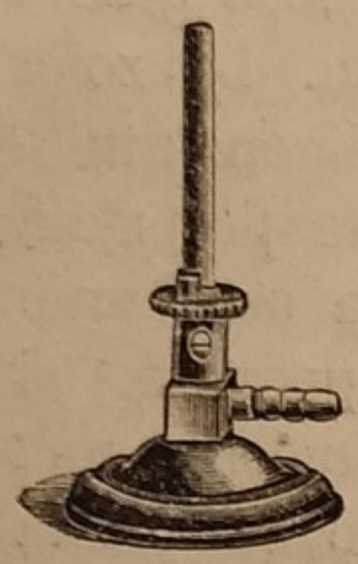


Fig. 4.
Lampada Bunsen.

Regolando la quantità di gas si deve pure regolare, mediante l'anello mobile, l'accesso dell'aria, poichè se questa si trova in grande eccesso, provoca l'accensione del gas alla base della lampada; la combustione degli idrocarburi del gas in tal caso avviene incompletamente, la fiamma è piccola, poco calda e la lampada è in breve danneggiata.

Nella fiamma della lampada Bunsen, si distinguono 6 regioni diverse, alle quali si dà il nome seguente:

I) *Base della fiamma.* — Si trova nella parte *a* (fig. 5). La sua temperatura è molto bassa, poichè i gas che vi bruciano sono raffreddati dalla corrente di aria fredda che sale

dal basso e dal tubo metallico, il quale assorbe calore per conducibilità. Si utilizza questa parte della fiamma per riconoscere le sostanze facilmente volatili mescolate a quelle meno volatili.

II) *Zona di fusione.* — Si trova in *b*, un po' al disopra del primo terzo dell'altezza totale della fiamma; per la sua temperatura molto elevata (circa 2300° C.), si utilizza nelle reazioni di fusione che richiedono una alta temperatura.

III) *Zona inferiore di ossidazione.* — È posta in *c* e possiede una temperatura un po' minore della precedente.

IV) *Zona superiore di ossidazione.* — È indicata con *d* e si trova sull'estremità della fiamma luminosa; la temperatura non è molto elevata, ma il potere ossidante è massimo, specie se i fori d'entrata dell'aria sono tutti aperti.

V) *Zona inferiore di riduzione.* — Indicata con *o*, viene adoperata per i saggi di facile riduzione, perchè qui i gas riduttori non sono ancora bruciati.

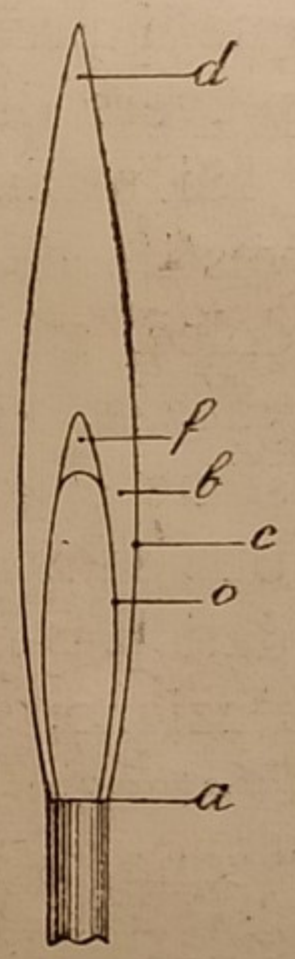


Fig. 5. Schema della fiamma di una lampada Bunsen.

VI) *Zona superiore di riduzione.* — Si trova in *f*, quando si chiudono le aperture d'accesso dell'aria; essa non contiene ossigeno libero, ed è ricca di particelle roventi di carbonio e in conseguenza possiede un potere riduttore molto energico.

Utilizzando queste diverse zone, si possono osservare i fenomeni provocati sulla sostanza da esaminare, la quale va introdotta nella fiamma mediante speciali supporti refrattari, come fili o lamine di platino o bastoncini di carbone di legna. Il filo di platino, lungo in media 5 cm. e fissato ad un tubettino di vetro, porta all'estremità un occhiello, in cui si pone la sostanza per saggiarne la fusibilità, la colorazione che impartisce alla fiamma stessa o i fenomeni che produce sciogliendosi in un speciale fondente.

Il carbone di legna serve da supporto refrattario e da mezzo riducente. Con il temperino o con un raschietto speciale si

scavano delle piccole cavità, più larghe che profonde, nelle quali si pone la sostanza, mescolata con fondenti, come il carbonato di sodio, ecc., e impastata con acqua. Il carbonato sodico trasforma gli elementi nei loro carbonati, i quali, sotto l'azione del calore passano allo stato di ossidi; questi sono in seguito ridotti, sia dalla fiamma del gas diretta sulla sostanza con il cannello ferruminatorio, sia dal carbone stesso del supporto. Si debbono adoperare, per giungere a buoni risultati, dei bastoncini di carbone di legno leggero (pino, pioppo, salice, tiglio, ecc.) ben calcinati e senza nodi; oppure quelli preparati artificialmente agglutinando con amido della polvere di carbone.

Si utilizzano anche alcuni piccoli bastoncini di carbone rivestito di soda, ottenuti immergendo dei bastoncini di legno dolce, ad es. dei fiammiferi, per tre quarti della loro lunghezza, nel carbonato di sodio cristallizzato mantenuto a fusione e poi carbonizzandoli omogeneamente alla fiamma di una lampada Bunsen. Questi bastoncini possono venir riscaldati per molto tempo senza bruciare. Per realizzare una riduzione, si fissa all'estremità di un bastoncino un po' della sostanza mescolata con carbonato sodico e impastata con acqua, e la si introduce dapprima nella zona inferiore di ossidazione, sino a fusione, poi nella zona inferiore di riduzione, osservando dopo qualche minuto i fenomeni provocati.

Vetrerie e porcellane. — Si adoperano nell'analisi chimica dei recipienti in vetro o in porcellana, di varia forma a seconda degli usi ai quali sono destinati. Le operazioni chimiche che avvengono fra piccole quantità di sostanze liquide, si effettuano nei *tubi da saggio*, piccoli tubi di vetro, di varie dimensioni, chiusi ad una estremità e svasati all'altra, che si tengono appoggiati su speciali sostegni di legno, chiamati *scarabattole* (vedi fig. 6). I tubi da saggio si riscaldano direttamente alla fiamma della lam-

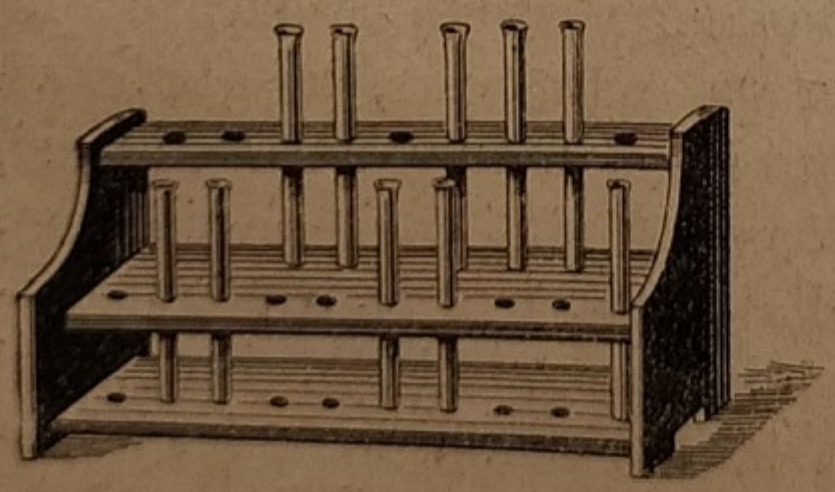


Fig. 6 — Scarabattola per tubi da saggi.

pada Bunsen; per evitare le proiezioni di liquido causate da ebollizione irregolare, si comincia a riscaldare la parte superiore del liquido, muovendo il tubo lungo la sua lunghezza nella fiamma.

Quando le quantità di sostanza sulla quale si deve operare è piuttosto rilevante, i tubi da saggio sono sostituiti da recipienti di maggior dimensioni, come *palloni* (fig. 7), *matracci* (fig. 8), *bevute coniche di Erlenmeyer* (fig. 9), *bicchieri temprati* o *becherglas*. Per tutti questi apparecchi il riscaldamento si fa regolando la distribuzione uniforme del

Fig. 7.
Pallone

Fig. 8.
Matraccio

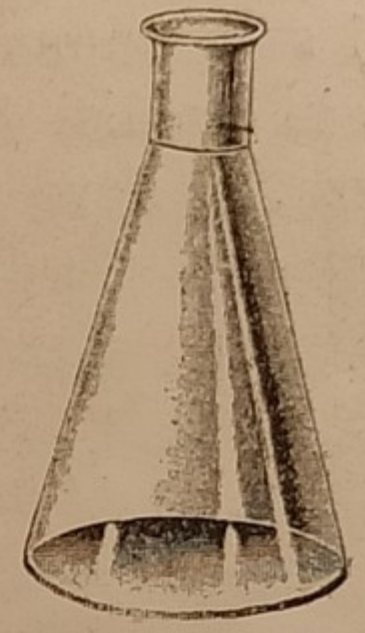


Fig. 9. - Bevuta
di Erlenmeyer

calore sul fondo del recipiente con un cartone d'amianto o una reticella metallica. Le reazioni che hanno luogo a freddo si eseguiscono anche nei *bicchieri con piede* (fig. 10).

Si utilizzano pure, nelle operazioni fra liquidi, dei recipienti

Fig. 10.
Bicchiere
per
reazioni

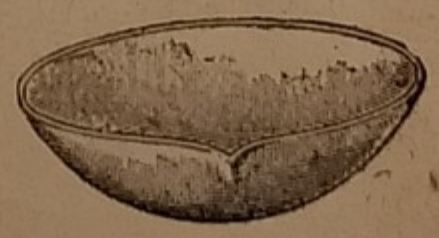


Fig. 11. - Capsula
di porcellana

Fig. 12. - Crogiuolo

in porcellana, fra cui le *capsule* (fig. 11), che si riscaldano a fuoco diretto o meglio sopra una rete metallica o un bagno di sabbia. I *crogiuoli* (fig. 12), adoperati per la calcinazione, si riscaldano a fiamma diretta sino a temperature molto elevate.

Si deve notare che tanto il vetro quanto la porcellana sono attaccati dai liquidi molto acidi o alcalini; per quest'ultimi è conveniente far uso, quando è possibile, di recipienti in argento, per i primi di recipienti in platino.

Gli acidi esercitano la loro azione specialmente sui vetri di Turingia (a base di potassa); l'acido solforico, il cloridrico e il nitrico sono i più energici. Degli idrati quelli più attivi sono il sodico, il potassico, l'ammonico e il baritico; i carbonati alcalini intaccano meno il vetro. Anche l'acqua esercita un'azione solvente sul vetro.

La porcellana è più resistente all'azione degli agenti chimici; i sali ammoniacali però agiscono energicamente su di essa e in analisi delicate, in cui sia richiesta un'estrema esattezza, si deve tener conto di questo comportamento.

CAPITOLO IV.

Reattivi.

Le reazioni. — Il riconoscimento qualitativo di una sostanza si basa, nell'analisi chimica, sulla produzione di fenomeni diversi: cambiamento di colore, formazione di un precipitato, sviluppo di gas, ecc., i quali caratterizzano una sostanza unica o un gruppo di più sostanze comportantesi in modo analogo e prendono il nome di *reazioni*. Esse sono provocate dall'azione di una o più speciali sostanze, alle quali si dà il nome di *reattivi*.

Le reazioni analitiche possono essere specifiche per una sostanza ben determinata o più frequentemente sono caratteristiche di una serie numerosa di composti; così la precipitazione del cloruro d'argento è una reazione comune per tutti i cloruri solubili e non avviene soltanto con il cloruro di sodio, ma anche con il cloruro di potassio, di ammonio, di calcio, ecc. È legge generale che, un metallo nei suoi sali semplici e un resto acido in tutti i suoi derivati forniscano sempre le medesime reazioni.

Il cloruro di sodio e l'acido cloridrico ad es., si comportano in modo analogo rispetto al nitrato di argento, il quale vi determina la precipitazione del cloruro d'argento insolubile:

$$(Na^{\cdot} + Cl') + (Ag^{\cdot} + NO_3') = Ag\,Cl + (Na^{\cdot} + NO_3')$$
$$(H^{\cdot} + Cl') + (Ag^{\cdot} + NO_3') = Ag\,Cl + (H^{\cdot} + NO_3')$$

La teoria della dissociazione elettrolitica ci spiega facilmente tale analogia. Infatti non è il cloro del cloruro sodico indissociato, nè quello dell'acido cloridrico non dissociato che dà origine al cloruro d'argento, bensì quello proveniente dalle molecole di cloruro sodico o dell'acido cloridrico dissociate in ioni. Poichè tanto il cloruro di sodio, quanto l'acido cloridrico liberano degli anioni di cloro, debbono essere questi anioni quelli che si uniscono al catione argento e tale unione deve avvenire qualunque siano gli altri ioni presenti nella soluzione. Eliminando nelle equazioni soprascritte tutti

gli ioni che si trovano nelle due parti dell'equazione, perchè non partecipano alla reazione, questa si può esprimere con maggior chiarezza secondo il seguente schema:

$$Ag^{\cdot} + Cl' = Ag\,Cl$$

che ci dice che il catione argento è un reattivo dell'anione cloro.

La verità di quanto esponiamo risulta ancora dal diverso comportamento del cloro appartenente ad altri composti: clorato di potassio $KCl\,O_3$, acido cloroacetico $CH_2\,Cl\,CO_2H$, cloroformio $CH\,Cl_3$, ecc. Infatti nelle due prime sostanze il cloro si trova allo stato di ione $Cl\,O_3'$ e $CH_2\,Cl\,CO_2'$ e non può dar origine al precipitato di cloruro di argento; questo poi non si forma per azione del nitrato di argento sul cloroformio, che non essendo un elettrolito, non libera ioni.

Lo zolfo contenuto nel solfato di sodio $Na_2\,SO_4$ non si trova nello stesso stato dello zolfo contenuto nel solfuro sodico Na_2S; le reazioni dell'anione solfato SO_4'' sono infatti molto diverse da quelle dell'anione solfuro S'', ma sono sempre le stesse qualunque sia il sale che ha liberato l'anione SO_4''.

Tutti i sali ferrici solubili dànno con gli idrati alcalini un precipitato giallo, gelatinoso, di idrato ferrico, ad es. il cloruro ferrico con idrato potassico:

$$(Fe^{\cdots} + 3\,Cl') + 3\,(K^{\cdot} + OH') = Fe\,(OH)_3 + 3\,(K^{\cdot} + Cl')$$

Poichè lo stesso precipitato si ottiene adoperando qualunque composto del ferro capace di dare in soluzione dei cationi ferrici $Fe^{\cdots}$ e qualsivoglia idrato metallico capace di liberare degli anioni OH', la formazione dell'idrato ferrico deve avvenire semplicemente tra il ione ferrico $Fe^{\cdots}$ e l'anione ossidrile OH', onde possiamo scrivere l'equazione nel modo più esatto:

$$Fe^{\cdots} + 3\,OH' = Fe\,(OH)_3$$

Riassumendo possiamo dire che *nelle soluzioni acquose, le reazioni chimiche avvengono fra gli ioni.* Si debbono quindi ricercare, nell'analisi qualitativa, i cationi e gli anioni e non i singoli elementi che li costituiscono; così per il solfato ammonico $(NH_4)_2\,SO_4$ si determinano il catione ammonio $NH_4^{\cdot}$ e l'anione solfato SO_4'' e non i singoli elementi: azoto, idrogeno, zolfo e ossigeno.

I reattivi. — Si indicano con il nome di reattivi tutte quelle sostanze atte a svelare la presenza di un dato ione, mediante delle particolari reazioni. I reattivi si possono distinguere in *generali* e *speciali;* i reattivi generali sono quelli che reagiscono con un intero gruppo di sostanze comportantesi analogamente, mentre i reattivi speciali producono delle reazioni ben definite soltanto con una data sostanza. Così è un reattivo generale l'acido solfidrico, che precipita allo stato di solfuri molti elementi ad un tempo; il cloruro stannoso è invece un reattivo speciale del cloruro mercurico, il quale viene trasformato in cloruro mercuroso. Non esiste una vera distinzione fra i reattivi generali e quelli speciali, poichè un reattivo generale può, in opportune condizioni, diventare un reattivo speciale; l'idrato ammonico, reattivo generale importantissimo, che precipita molti cationi: $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, ecc. allo stato di idrati, è un reattivo speciale dei sali mercurosi, i quali, come vedremo a suo tempo, anneriscono per trattamento con il reattivo.

Un buon reattivo speciale deve essere *caratteristico* e *sensibile*. È caratteristico quando la reazione provocata è propria di un dato ione e non lascia dubbio alcuno; è sensibile quando il suo effetto è ancora apprezzabile con una quantità minima del ione con il quale reagisce. Così il solfocianato di ammonio è un reattivo caratteristico e sensibile del catione ferrico $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, perchè la colorazione rossa prodotta non si forma che in presenza di questi ioni ed è visibile nettamente anche con concentrazioni piccolissime dell'ione.

Nella scelta dei reattivi si debbono seguire alcune norme determinate dal risultato che si vuole raggiungere; così per i reattivi destinati a formare dei precipitati, si deve scegliere quello che è capace di formare il composto più insolubile, la cui concentrazione cioè sia la più prossima a zero. Inoltre fra vari reattivi che determinano una analoga reazione, si deve preferire quello che è più caratteristico e più sensibile e quindi capace di rivelare con maggior intensità la presenza del ione da ricercare. Così ad es. gli idrati di potassio, di sodio o di ammonio provocano, nella soluzione di un sale di alluminio, la precipitazione dell'idrato di alluminio, ma si deve preferire l'idrato ammonico agli altri due idrati alcalini perchè la

precipitazione dell'idrato di alluminio è assai più completa, che con l'idrato di potassio o di sodio.

Si deve tener presente nell'uso dei reattivi, che non sempre la precipitazione avviene istantaneamente appena il ione da svelare giunge a contatto con il ione del reattivo; aggiungendo del solfato di sodio a delle soluzioni contenenti ciascuna dei cationi di bario, stronzio e calcio, si osserva che nella soluzione contenente il catione bario si precipita immediatamente il solfato baritico; per il catione stronzio la precipitazione è lenta e assai più per il catione calcio. Ne deriva che: *non si deve giudicare sull'azione di un reattivo appena questo è messo a reagire, ma è necessario attendere che il fenomeno chimico abbia luogo secondo la sua velocità di reazione.* Naturalmente per le reazioni che si compiono con una velocità molto piccola, si può ricorrere, per quanto è possibile, agli agenti che l'accelerano, principalmente alla temperatura e all'agitazione.

La quantità di reattivo da adoperare è evidentemente variabile; essa non si può stabilire *a priori* e soltanto la pratica insegna a diminuire tutti quelli inconvenienti che dipendono da uno scarso o abbondante impiego di reattivo. Si deve per questa determinazione conoscere l'effetto prodotto dal reattivo; se questo produce un precipitato, è utile adoperarlo in eccesso, salvo nei casi in cui l'eccesso di reattivo provochi la formazione di una sostanza più solubile, giusto quanto dicemmo parlando della soluzione delle sostanze (vedi a p. 25).

Si dice che si ha *eccesso* di reattivo quando la quantità aggiunta è superiore a quella necessaria per effettuare la reazione; se si ha per es., una soluzione di cloruro sodico la quale richieda per la completa precipitazione degli anioni di cloro, 10 cc. di una soluzione di nitrato d'argento, si dirà che si è adoperato un eccesso di reattivo, se questo venne aggiunto in quantità superiore ai 10 cc. Praticamente ci si può assicurare della quantità sufficiente di reattivo a seconda delle reazioni prodotte; così nel caso di un reattivo precipitante è sufficiente filtrare e constatare se nel liquido filtrato il reattivo non provoca più alcuna precipitazione. Il termine tecnico *soprasaturare* si riferisce appunto all'impiego di un eccesso di reattivo.

Poichè l'azione di un reattivo è prestabilita dall'esperienza, è necessario che la reazione non sia disturbata da sostanze estranee, capaci di alterare i risultati, dai quali il chimico trae il suo giudizio. Si deve quindi far uso di reattivi puri e, se questi sono allo stato di soluzione, è bene anche fissarne la concentrazione, perchè una data sostanza può produrre effetti diversi a seconda della concentrazione. Secondo R. Blochmann (*Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft*, 1890, pag. 31) i reattivi devono trovarsi in *soluzione normale*, cioè contenere per litro un grammo equivalente di sostanza, cioè la quantità equivalente nelle reazioni chimiche a un grammo di idrogeno. Così un litro di soluzione normale di acido cloridrico contiene gr. 36,46 di HCl puro, uno di acido solforico contiene gr. $\frac{98,08}{2}$ cioè gr. 49,04 di H_2SO_4 puro, poichè la grammomolecola di acido solforico corrisponde a 2 grammoatomi di idrogeno; una soluzione di idrato sodico contiene gr. 40,06 di Na OH, quantità che corrisponde a un atomogrammo di idrogeno. Si usano pure soluzioni doppio, triple,... normali o semi, deci,... normali, che contengono rispettivamente il doppio, il triplo, o la metà e la decima parte della quantità di sostanza disciolta nella soluzione normale. Tutte le soluzioni preparate in questo modo si corrispondono; così un cc. di soluzione normale di idrato sodico richiede per la sua neutralizzazione un cc. di soluzione normale di acido cloridrico, oppure 10 cc. di una soluzione decinormale dello stesso acido. Indicando con *N* la soluzione normale, 2 N indica una soluzione doppio-normale; $\frac{N}{10}$ una soluzione decinormale, ecc.

I reattivi adoperati nell'analisi chimica possono essere liquidi o solidi; descrivendone la loro preparazione e i loro saggi di purezza, noi seguiremo la classificazione seguente:

I) Solventi semplici,
II) Acidi.
III) Basi.
IV) Sali.
V) Metalloidi e metalli.
VI) Indicatori.

accennando soltanto ai principali; di quelli che servono in casi particolari ne parleremo a seconda del fabbisogno.

definizione

Solventi semplici. — Abbiamo chiamato (pag. 24) solventi semplici quelli che determinano la soluzione di una sostanza solida senza trasformarla e solventi chimichi invece quelli che modificano la forma di combinazione della sostanza, che da insolubile nell'acqua diventa solubile. Gli acidi e le basi si possono quindi considerare come solventi chimici, mentre l'acqua è il tipo dei solventi semplici.

L'**acqua** da adoperarsi nei processi analitici deve essere chimicamente pura e tale può venir ottenuta per distillazione dell'acqua potabile in alambicchi di rame stagnati, con serpentino di stagno puro, escludendo il piombo perchè facilmente attaccato. È sempre bene, per impedire la formazione di sostanze volatili trascinate dal vapor acqueo, aggiungere all'acqua da distillare un po' di permanganato potassico (che ossida le sostanze organiche) e di allume (che fissa l'ammoniaca). Non si raccolgono nè le prime porzioni, nè le ultime del distillato, poichè esse contengono sempre delle quantità apprezzabili di sostanze estranee.

L'acqua distillata si può considerare come pura quando soddisfa ai seguenti requisiti:

I) È incolora, inodora e insipida; non modifica la colorazione delle cartine di tornasole azzurre e rosse, ed evaporata in una capsula di platino non lascia alcun residuo.

II) Non contiene acido cloridrico e cloruri: addizionata di qualche goccia di nitrato di argento non intorbida per formazione di cloruro d'argento.

III) È priva di acido solforico libero e di solfati solubili: non intorbida per aggiunta di cloruro di bario.

IV) Non contiene metalli pesanti e quindi il solfuro ammonico non dà origine a nessun intorbidamento.

V) È priva di ammoniaca e perciò il reattivo di Nessler (vedi reazioni dell'ammonio) non produce colorazione gialla.

VI) È scevra di sostanze organiche e rimane in conseguenza colorata in rosa per riscaldamento con qualche goccia di soluzione diluita di permanganato potassio.

L'acqua distillata va conservata in recipienti chiusi posti in ambienti ove non si abbiano vapori acidi, che potrebbero venir assorbiti; per il consumo giornaliero la si conserva nelle spruzzette (vedi fig. 1).

L'**alcool etilico** $C_2 H_5 OH$ si adopera quasi sempre alla concentrazione di 80° dell'alcoolometro di Gay-Lussac e deve essere limpido, incoloro, completamente volatile alla temperatura del bagno maria e con reazione neutra. Acceso, deve bruciare con fiamma leggermente azzurra e stropicciato fra le mani non deve manifestare odori empireumatici, sgradevoli. Un alcool molto puro, addizionandone 10 cc. con un cc. di acqua e un cc. di soluzione di permanganato potassico al 1 ‰, mantiene la colorazione rosa dovuta al permanganato per più di 15 minuti.

L'alcool etilico serve per separare le sostanze che vi si disciolgono da quelle che sono insolubili, o a precipitare dalle loro soluzioni acquose le sostanze insolubili nell'alcool diluito e a formare, per combinazione con acidi, degli eteri composti dotati di odore caratteristico (acetato di etile) o capaci di bruciare con colorazione particolare (borato di etile).

L'**etere solforico** $(C_2 H_5)_2 O$, il **cloroformio** $CHCl_3$ e il **solfuro di carbonio** CS_2 vengono adoperati in qualche reazione chimica, causa il loro potere solvente e la loro non miscibilità con l'acqua. L'etere solforico deve essere incoloro, avere la densità di 0,72 (a 17° C.), evaporarsi senza residuo alla temperatura del bagno maria e sciogliersi nell'acido solforico conc. senza colorazione. Il cloroformio deve essere limpido, privo di reazione acida e non deve intorbidare una soluzione di nitrato di argento; lo si adopera alla densità di 1,49 a 15°. Il solfuro di carbonio deve presentarsi come un liquido incoloro, volatile completamente sopra un bagno maria e incapace di annerire del carbonato di piombo; si conserva bene in recipienti perfettamente chiusi, posti al riparo della luce e contenenti un po' di tornitura di rame.

Acidi. — L'**acido cloridrico** HCl trova numerose applicazioni nell'analisi qualitativa per l'energico suo potere dis-

solvente verso molti metalli, ossidi, solfuri e sali; serve anche come reattivo precipitante per il piomboione, l'argentoione e il mercuroione. Si adopera in soluzione concentrata della densità di 1,189 e contenente 37,9 gr. di HCl puro in peso, oppure in soluzione doppio-normale, di cui 1000 cc. ne contengono gr. 73. Si deve adoperare sempre l'acido cloridrico puro, incoloro, che, per vaporizzazione non lascia residuo e non si colora in giallo (assenza dei composti ferrici).

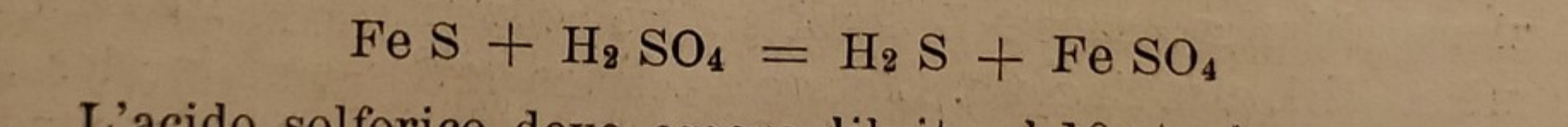
I) Si ricerca l'acido solforico diluendo 5 gr. dell'acido cloridrico con 50 cc. di acqua, e aggiungendo qualche goccia di cloruro di bario; la soluzione non deve intorbidare.

II) Diluito con dieci volte il suo volume di acqua e leggermente riscaldato, non deve dare alcun precipitato di solfuri metallici per gorgogliamento di acido solfidrico; questo saggio svela la presenza d'arsenico.

III) L'acido solforoso si svela perchè saggiando l'acido cloridrico con ioduro potassico e qualche goccia di salda di amido (*) si manifesta una colorazione azzurra.

IV) Il cloro si riconosce perchè l'acido cloridrico che lo contiene decolora il bleu di indaco.

L'**acido solfidrico** H_2S, chiamato anche *idrogeno solforato*, si prepara per azione di acido solforico diluito sopra solfuro ferroso:



$$FeS + H_2SO_4 = H_2S + FeSO_4$$

L'acido solforico deve essere diluito al 10 % circa, per rendere più uniforme lo sviluppo del gas e impedire la cristallizzazione del solfato ferroso nell'interno dell'apparecchio. È necessario che tanto l'acido solforico, quanto il solfuro ferroso adoperati siano privi di arsenico.

Come apparecchio molto adatto per la preparazione di questo reattivo può usarsi l'apparecchio di Kipp o quello di Mohr, il quale è formato da una boccia tubulata in basso e comunicante con un cilindro Fresenius per la disseccazione dei

(*) Si prepara aggiungendo a 500 cc. di acqua un grammo di amido ridotto in polvere fina, riscaldando all'ebollizione per 5 minuti e filtrando a caldo.

gas; nella boccia si pone l'acido, nell'altra il solfuro ferroso e si fa funzionare l'apparecchio con il porre ad un livello più alto la boccia; se invece questa viene portata più in basso del cilindro contenente il solfuro, la reazione è interrotta e l'acido solforico ricco di solfato ferroso si raccoglie nella boccia tubulata. Semplice nella sua costruzione e nel funzionamento è anche l'apparecchio suggerito da Andrew e rappresentato dalla fig. 13.

Fig. 13 — Apparecchio di Andrew.

Un apparecchio molto raccomandabile è quello proposto dal Sautier (vedi fig. 14), in cui è impedita l'ostruzione della tubulatura conducente l'acido solforico sopra il solfuro di ferro, per opera del solfato ferroso, che si separa cristallizzato, e quindi il rallentamento nello sviluppo del gas. L'acido solforico diluito è posto nel flacone *C* e arriva lentamente sul solfuro ferroso per il tubo ad imbuto *A;* dopo aver reagito, esce sollevato dalla pressione esercitata dal gas, per il tubo *E*, trasportando seco il solfato ferroso e permettendo in tal modo la decomposizione completa della sostanza messa a reagire. I due tubi *A* ed *E* sono circondati da due altri tubi più larghi indicati con *a* ed *e;* il primo è chiuso in basso e obbliga l'acido ad attraversare tutta la massa del solfuro di ferro prima di essere eliminato; il tubo *e* è invece aperto in basso per facilitare l'uscita del liquido contenente la sostanza disciolta e quindi più denso dell'acido che reagisce. L'acido solfidrico che si svolge passa per il tubo *D* nel flacone lavatore *L* e

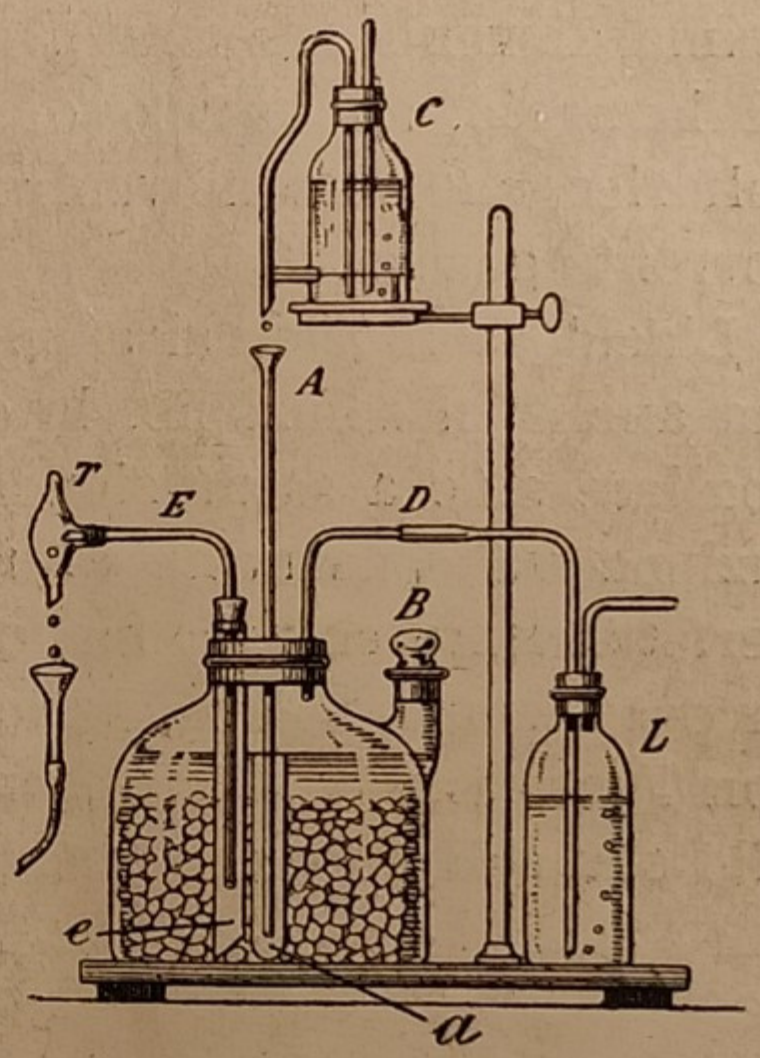


Fig. 14 — Apparecchio Sautier.

da qui al gasometro o può esser adoperato direttamente. La tubulatura *B* serve all'introduzione del solfuro ferroso; i tappi attraversati dai tubi *D*, *A*, *E*, che non è necessario muovere, possono essere lutati con paraffina, onde assicurare una chiusura ermetica. Il piccolo apparecchio *T* ha lo scopo di impedire gli spruzzi di acido, che potrebbero prodursi per qualche ostruzione del tubo *D*.

Quando l'apparecchio deve funzionare per la prima volta, è bene riempire il recipiente inferiore con acqua sino all'orificio del tubo *a*. Lo sviluppo del gas può essere rapido o lento a piacere, esso dipende evidentemente dalla quantità di acido solforico che cade dal flacone *C*. Giova allorchè si deve lasciare inadoperato l'apparecchio per un po' di tempo, far scendere dal tubo *A* una certa quantità d'acqua, che allontana non solo l'acido e impedisce che esso continui ad agire, ma anche il solfato ferroso formatosi nella reazione.

In ogni caso l'acido solfidrico gasoso deve farsi gorgogliare, prima di venir adoperato, nell'acqua contenuta in un flacone di lavaggio, allo scopo di trattenere le particelle di acido solforico, che possono venir meccanicamente trasportate dalla corrente gasosa.

L'acido solfidrico si adopera non soltanto allo stato gasoso, ma anche in soluzione, la quale è preparata facendolo gorgogliare sino a saturazione in acqua bollita e fredda. La soluzione va conservata al riparo della luce e in recipienti perfettamente chiusi; ma ciononostante essa si decompone in poco tempo, poichè, per ossidazione, l'idrogeno si combina con l'ossigeno dell'aria formando acqua e lo zolfo si depone allo stato di polvere bianca, amorfa:

$$H_2S + O = H_2O + S$$

L'impiego dell'acido solfidrico si basa sulla sua tendenza a riunirsi con i cationi metallici per formare dei solfuri, la massima parte dei quali è insolubile nell'acqua ed è quindi precipitata. L'equazione schematica della reazione è:

$$M^{\cdot\cdot} + H_2S = MS + 2H^{\cdot}$$

e significa che il ione metallico bivalente $M^{\cdot\cdot}$ reagisce con l'acido solfidrico formando il solfuro MS difficilmente solubile

e liberando contemporaneamente degli idrogenioni. Inoltre l'acido solfidrico funziona anche come agente di riduzione (vedi pag. 36).

L'acido solforico H_2SO_4 è nell'analisi qualitativa adoperato allo stato di *acido concentrato:* liquido oleoso, incoloro, del peso specifico medio di 1,84; oppure in soluzione doppio-normale, di cui 1000 cc. ne contengono 98 gr. La diluizione dell'acido solforico concentrato, a causa della grande quantità di calore che si mette in libertà, si deve effettuare versando l'acido solforico in piccolo getto nell'acqua e agitare per facilitare la distribuzione del calore. L'acido solforico deve essere incoloro ed evaporare in un crogiuolo di platino senza lasciar residuo; non deve contenere:

I) Acido nitrico: trattato con una soluzione di solfato ferroso, non deve formare nella superficie di contatto dei liquidi un anello colorato in rosso bruno.

II) Arsenico: si diluisce con acqua e si aggiunge dello zinco puro, l'idrogeno che vien messo in libertà, fatto passare in un tubo riscaldato al rosso, non deve fornire dopo mezz'ora alcuna macchia nera, lucente, dovuta ad arsenico metallico.

III) Piombo: diluito con 5 volte il suo volume di alcool non deve intorbidare anche dopo lungo tempo.

L'acido solforico viene adoperato per mettere in libertà gli acidi meno energici o come reattivo precipitante per il bario, lo stronzio, il calcio e il piombo, i cui solfati sono pochissimo solubili nell'acqua.

L'**acido nitrico** HNO_3 si adopera in soluzione concentrata della densità di 1,38 e in soluzione doppio-normale, che ne contiene 126 gr. per 1000 cc. Quello del commercio può servire purchè non contenga:

I) Acido solforico: 10 gr. di acido nitrico sono evaporati in una capsula di porcellana sino a 1 cc. e il residuo, diluito con 30 cc. di acqua, non deve precipitare per aggiunta di cloruro di bario, anche dopo un lungo riposo.

II) Acido cloridrico: 10 cc. dell'acido, diluiti con 25 cc. di acqua, non debbono intorbidare per addizione di nitrato d'argento.

III) Deve essere incoloro, evaporare in un crogiuolo di platino senza lasciar residuo. Trova impiego come solvente chimico per molti metalli, ossidi, solfuri, sali, ecc. che passano allo stato di nitrati; è inoltre un potente agente di ossidazione (vedi pag. 33).

L'**acqua regia**, adoperata come energico solvente, è una miscela di 3 o di 4 p. di acido cloridrico conc. con una p. di acido nitrico conc. e deve la sua azione sopratutto al cloro che si libera allo stato nascente, secondo l'equazione:

$$3HCl + HNO_3 = 2H_2O + Cl_2 + NOCl$$

I metalli o i composti, che formano dei cloruri insolubili, non sono intaccati dall'acqua regia.

L'**acido idrofluosilicico** H_2SiF_6 viene usato come reattivo del bario e si prepara facendo gorgogliare del floruro di silicio (ottenuto per azione di acido solforico conc. sopra una miscela di floruro di calcio e di sabbia silicea pura) in acqua:

$$3SiF_4 + 4H_2O = 2H_2SiF_6 + H_4SiO_4$$

Ogni bolla di fluoruro di silicio provoca la formazione di un precipitato di acido silicico gelatinoso, che si separa filtrando sopra un pezzo di tela. L'acido idrofluosilicico puro non deve lasciar residuo per evaporazione in una capsula di platino; diluito con acqua non deve precipitare nè con idrogeno solforato, nè per aggiunta di una soluzione di nitrato di stronzio.

L'**acido acetico** CH_3COOH puro del commercio è adatto alle prove analitiche, tuttavia si può controllare la sua purezza con i seguenti saggi:

I) Non deve lasciare alcun residuo per evaporazione e non svolgere alcun odore empireumatico dopo neutralizzazione con carbonato sodico.

II) Non deve intorbidare, dopo diluizione con acqua, con acido solfidrico (assenza di metalli pesanti), nè con cloruro di bario (assenza di solfati), nè con nitrato di argento (assenza di cloruri). La stessa soluzione diluita e neutralizzata con idrato ammonico non deve precipitare con ossalato ammonico (assenza di sali del calcio).

III) Trattato con qualche goccia di soluzione molto diluita di permanganato potassico, in modo da avere una tenue colorazione rosa, non deve scolorire in un tempo minore di 10 minuti.

Si adopera in soluzione normale contenente 120 gr. dell'acido per 1000 cc. di acqua come solvente chimico e per acidificare le soluzioni, nei casi in cui gli acidi minerali più energici debbono escludersi.

L'**acido tartarico** $C_4 H_6 O_6$ del commercio è sufficientemente puro; esso deve sciogliersi completamente nell'acqua, dando una soluzione limpida e bruciare in una capsula di platino senza lasciar residuo. La soluzione acquosa non deve essere intorbidata dall'idrogeno solforato, dal cloruro di bario, nè dal nitrato di argento e neppure, dopo esser stata resa alcalina per addizione di idrato ammonico, dal solfuro di ammonio.

Viene usato come reattivo precipitante per il potassio e in alcuni casi per provocare la formazione di speciali tartrati complessi. Lo si conserva meglio allo stato solido, che allo stato di soluzione, la quale si altera facilmente sotto l'attività di alcuni fermenti.

L'**acido cloroplatinico** $H_2 Pt Cl_6 + 6 H_2 O$ si prepara sciogliendo il platino nell'acqua regia, svaporando la soluzione e diluendo il residuo sciropposo in 10 p. di acqua. Questo reattivo serve per la ricerca del potassio e dato il suo prezzo elevato, è bene assicurarsi del suo tenore in platino: un buon prodotto deve lasciare un residuo, per calcinazione, contenente almeno il 37 % di platino metallico. L'acido cloroplatinico puro si scioglie nell'alcool dando un liquido limpido; se vi è presente del cloruro platinoso la soluzione acquosa ha un colore che tende al bruno.

Basi. — L'**idrato potassico** KOH o *potassa caustica* si trova in commercio allo stato di elevata purezza se proviene direttamente dall'azione dell'acqua sul metallo; la *potassa caustica all'alcool* è meno pura, ma per il suo costo minore è assai più usata. La *potassa caustica alla calce* contiene molte impurità e deve escludersi dall'impiego nell'analisi chi-

mica. Le prove da effettuarsi, come controllo per la purezza, sono le seguenti:

I) 5 gr. sciolti in 10 cc. di acqua debbono dare una soluzione limpida, che, acidificata con acido acetico e addizionata di un eccesso di idrato ammonico, non deve fornire per riscaldamento dei fiocchi bianchi di idrato di alluminio, neppure dopo riposo prolungato.

II) La soluzione precedente non subisce alcun cangiamento per aggiunta di ossalato ammonico o di solfuro ammonico, se l'idrato potassico è privo di calcio e di metalli pesanti.

III) Svaporando a secco la soluzione di 5 gr. di potassa caustica nell'acido cloridrico diluito e mantenendo il residuo per un'ora e mezza a 100°, si deve ottenere, in assenza di silice, un residuo solubile completamente nell'acqua acidulata con acido cloridrico.

IV) L'acido solforico si riconosce acidificando con acido cloridrico la soluzione del prodotto da saggiare nell'acqua e aggiungendo qualche goccia di cloruro di bario: non si deve avere nel prodotto puro un intorbidamento dovuto a solfato di bario.

V) Acidificando la soluzione con acido nitrico, l'idrato potassico privo di cloruri non produce intorbidamento per aggiunta di nitrato d'argento.

VI) Si sciolgono 2 gr. del prodotto in 10 cc. di acqua, si acidifica la soluzione con un eccesso di acido solforico diluito; in assenza di nitrati la soluzione deve conservare il colore azzurro, dopo l'addizione di una goccia di soluzione diluitissima di indaco nell'acido solforico diluito.

VII) L'idrato potassico contiene frequentemente del carbonato; sciolto nell'alcool al 90 % fornisce allora una soluzione torbida e per aggiunta di un acido lascia sviluppare la anidride carbonica.

Si usa in soluzione doppio normale, contenente 112,32 gr. di idrato potassico per 1000 cc. di acqua; essa va conservata in recipienti ben chiusi da tappi di gomma; quelli di vetro debbono essere spalmati di vaselina mista a paraffina per impedire che aderiscano al collo del recipiente, causa l'azione disaggregante esercitata dal reattivo sul vetro.

L'idrato potassico è molto adoperato nell' analisi chimica per precipitare gli idrati metallici insolubili nell'acqua, per sviluppare l'ammoniaca, come solvente chimico di parecchi composti e talvolta per liberare idrogeno nascente, per trattamento con zinco o con alluminio.

L'**idrato sodico** Na O H o *soda caustica* sostituisce nell'analisi qualitativa l'idrato di potassio, salvo per certi casi particolari. Le impurità che può contenere sono identiche a quelle che si riscontrano nella base precedente e si ricercano nel medesimo modo. La soluzione doppio normale ne contiene gr. 80,12.

L'**idrato ammonico** NH_4 OH. Trova impiego la soluzione doppio normale, che ne contiene grammi 70,10 per 1000 cc. di acqua, come reattivo di precipitazione, di separazione e per neutralizzare o alcalinizzare i liquidi acidi, quando è necessario evitare la presenza degli idrati di potassio e di sodio. Si utilizza l'*ammoniaca liquida* del commercio, che è una soluzione acquosa contenente circa il 27 % di ammoniaca, della densità media di 0,905. Il prodotto puro deve evaporare completamente senza lasciar residuo e saturato con acido nitrico deve rimanere incoloro, dimostrando l'assenza delle base piridiniche. I solfati, i cloruri, i metalli pesanti si ricercano nel solito modo; i carbonati con l'addizione di acqua di calce, che non deve intorbidare.

L'**idrato di calcio** Ca $(OH)_2$ viene adoperato sotto la forma di *acqua di calce*, ottenuta lasciando a contatto per qualche tempo l'ossido di calcio con acqua distillata fredda e decantando il liquido limpido, che va conservato in recipienti ben chiusi. Le impurità più comuni: acido solforico, acido cloridrico, alluminio, ecc. si riconoscono con i metodi descritti per l'idrato di potassio. L'acqua di calce deve colorire fortemente in bruno una cartina di curcuma o fornire un precipitato abbondante con il carbonato sodico. Serve nell'analisi qualitativa per la ricerca dei carbonati.

L'**idrato di bario** Ba $(OH)_2$ è adoperato allo stato di soluzione satura, chiamata comunemente *acqua di barite*; serve per la separazione del magnesio e va conservata in recipienti

ben chiusi, poichè assorbe facilmente l'anidride carbonica dell'atmosfera.

Sali. — Tra i numerosi sali adoperati nell'analisi chimica, quelli di potassio, sodio e ammonio sono quasi sempre impiegati per l'anione che essi forniscono e si possono molto sovente sostituire fra loro senza inconvenienti. Invece i sali dei metalli alcalino-terrosi e dei metalli pesanti sono utilizzati specialmente per il loro catione e in tal caso è indifferente l'anione ad esso legato; così invece di cloruro di bario si può adoperare nitrato di bario, ecc.

Il **bicromato potassico** $K_2 Cr_2 O_7$ e il **cromato potassico** $K_2 Cr O_4$ sono adoperati per provocare la formazione di bicromati o di cromati caratteristici per la loro colorazione. Si usa il bicromato in soluzione normale, contenente gr. 49,08 del sale per 1000 cc. di acqua. La principale impurità che contiene è l'acido solforico; la soluzione, riscaldata con acido cloridrico e un poco di alcool, deve dare un liquido verde, in cui, dopo neutralizzazione con idrato ammonico della maggior parte dell'acido libero, non si deve osservare alcun intorbidamento per aggiunta di cloruro baritico.

Il **cianuro potassico** KCy (*) si trova in commercio allo stato di purezza conveniente; deve essere incoloro e solubile completamente nell'acqua; la soluzione precipita in bianco per addizione di acetato di piombo se non contiene solfuro potassico. Si adopera in soluzione seminormale, contenente gr. 32,58 del sale, per formare alcuni cianuri complessi solubili o per provocare la separazione di alcune sostanze allo stato di cianuro insolubile.

Il **ferrocianuro potassico** $K_4 Fe Cy_6$ è usato in soluzione normale (gr. 105,65 per 1000 cc. di acqua) per formare con i metalli pesanti dei ferrocianuri caratteristici per il loro aspetto. Per lo stesso uso è adoperato anche il **ferrocianuro potassico** $K_3 Fe Cy_6$, la cui soluzione acquosa si altera alla

(*) È noto che con il simbolo Cy si intende il gruppo monovalente *cianogeno* — CN.

luce; per aggiunta di cloruro ferrico non deve fornire alcun precipitato azzurro.

Il **ioduro potassico** K I si adopera in soluzione acquosa come reattivo dell'antimonio; la soluzione deve essere incolora, con reazione alcalina molto debole, e priva di solfati, di cloruri, di metalli pesanti, che si ricercano con i saggi già indicati. La soluzione del ioduro potassico, priva di iodati, non deve immediatamente colorarsi in giallo, per addizione di acido acetico.

Il **nitrito di potassio** KNO_2 si adopera per la ricerca del cobalto. Il prodotto commerciale non è mai puro, ma le impurità presenti non sono dannose, salvo i metalli pesanti, i quali si riconoscono con il solfuro ammonico, che vi provoca una precipitazione nel caso della loro presenza.

Il **piroantimoniato bipotassico** $K_2 H_2 Sb_2 O_7 + 6 H_2 O$ si adopera in soluzione satura, che deve essere limpida e neutra; non deve precipitare con il cloruro di potassio, nè con il cloruro di ammonio. Si adopera nella ricerca del sodio.

Il **solfato acido di potassio** $KHSO_4$ si prepara scaldando sino a fusione 87 p. di solfato potassico normale con 49 p. di acido solforico concentrato:

$$Na_2 SO_4 + H_2 SO_4 = 2 NaHSO_4$$

La massa ottenuta deve sciogliersi completamente nell'acqua, dando una soluzione con reazione nettamente acida, la quale non deve intorbidare nè con acido solfidrico, nè con ammoniaca. Si adopera per disaggregare alcune sostanze poco attaccate dagli acidi, come l'allumina calcinata.

Il **solfocianato di potassio** K Cy S viene usato in soluzione seminormale (gr. 48,6 per 1000 cc. di acqua) come reattivo del ione ferrico $Fe^{\cdots}$. La soluzione non deve colorarsi quando venga addizionata con acido cloridrico diluitissimo (assenza di ferro) e non intorbidare con cloruro di bario (assenza di solfati).

L'**acetato di sodio** $Na C_2 H_3 O_2 + 3 H_2 O$ si adopera in soluzione normale (gr. 136, 12 per 1000 cc. di acqua) la quale

reagisce leggermente alcalina al tornasole. La soluzione deve essere limpida e non intorbidare con l'idrogeno solforato, nè con il cloruro di bario e, dopo acidificazione con acido nitrico, neppure con il nitrato di argento. Si adopera nelle reazioni in cui necessita la presenza di un acido debole, quale è appunto l'acetico.

Il **carbonato sodico** $Na_2 CO_3 + 10 H_2 O$ viene impiegato in soluzione doppio normale (gr. 106,1 per 1000 cc. di acqua) nella ricerca di molti acidi e per neutralizzare gli acidi liberi. Le impurità principali da ricercare sono:

I) Acido solforico: la soluzione acidificata leggermente con acido cloridrico non deve precipitare con il cloruro di bario.

II) Acido cloridrico: la soluzione acquosa, acidulata con acido nitrico, non deve intorbidare per aggiunta di nitrato d'argento.

III) Ammoniaca: facendo bollire la soluzione non si debbono svolgere vapori capaci di azzurrire una cartina di tornasole rossa.

IV) Sali potassici: si ricercano con il metodo della colorazione alla fiamma che descriveremo più avanti.

Allo stato solido e secco, in unione a carbonato potassico, nelle proporzioni seguenti:

carbonato di potassio secco 13 p
» di sodio secco 10 »

si adopera come agente disaggregante, particolarmente per rendere solubili i silicati e anche come fondente.

Il **fosfato bisodico** $Na_2 HPO_4 + 12 H_2 O$ deve sciogliersi completamente nell'acqua distillata; la soluzione non deve intorbidare per riscaldamento con ammoniaca e i precipitati che le soluzioni di cloruro di bario e di nitrato d'argento vi producono, debbono sciogliersi completamente nell'acido nitrico diluito. La sua soluzione normale (gr. 119,43 per 1000 cc. di acqua) viene adoperata come reattivo del magnesio.

Il **tetraborato sodico** $Na_2 B_4 O_7 + 10 H_2 O$ o *borace*, si trova in commercio sufficientemente puro; è adoperato per ottenere le *perle al borace*, basate sulla proprietà del sale

di trasformarsi per riscaldamento in un vetro incoloro, trasparente, il quale scioglie a caldo molti ossidi metallici, dando dei metaborati variamente colorati, secondo che il riscaldamento è fatto alla fiamma ossidante o alla riducente di una lampada Bunsen. Si controlla la purezza del sale con il fare semplicemente una perla, che deve essere limpida e incolora.

Il **nitrato di sodio** $Na\,NO_3$ si adopera come ossidante e può venir, in alcuni casi, sostituito dal nitrato di potassio KNO_3. Il prodotto commerciale contiene sovente dei cloruri e dei solfati, i quali si riconoscono saggiando la soluzione con nitrato di argento e con cloruro di bario. Con il nome di **miscela ossidante** si indica una miscela di carbonato sodico e di nitrato sodico o potassico, a cui si associa talvolta anche clorato potassico $KClO_3$.

Il **solfato di sodio** $Na_2\,SO_4 + 10\,H_2\,O$ si adopera in soluzione molto diluita (gr. 4 °/₀₀) o in soluzione normale (gr. 16 1 °/₀₀) come reattivo dei metalli alcalino-terrosi; la soluzione deve essere neutra e non deve intorbidare con il nitrato d'argento e l'ossalato ammonico.

Il **tartrato acido di sodio** $Na\,HC_4\,H_4\,O_6$ è preparato sciogliendo 10 gr. di acido tartarico nell'acqua, neutralizzando con carbonato sodico, aggiungendo altri 10 gr. di acido tartarico ed evaporando sino a cristallizzazione. Si adopera in soluzione acquosa per la ricerca del potassio in sostituzione dell'acido tartarico.

Il **carbonato d'ammonio** $(NH_4)_2\,CO_3 + 2\,NH_4\,HCO_3$ si trova in commercio allo stato di frammenti bianchi, cristallini, duri, che volatizzano se puri senza lasciar residuo. Le impurità più comuni: acido solforico, acido cloridrico e i metalli pesanti si ricercano nel solito modo. Si adopera in soluzione doppio normale, la quale è ottenuta sciogliendo gr. 100 del carbonato commerciale in acqua, aggiungendo 100 cc. di soluzione doppio normale di idrato ammonico per trasformare il carbonato acido di ammonio nel corrispondente sale normale; si diluisce poi con acqua sino a 1000 cc. Questa soluzione serve a precipitare i metalli alcalino-terrosi.

Il **cloruro ammonico** NH_4Cl trova impiego in soluzione doppio normale (gr. 106,98) per impedire la precipitazione di alcuni idrati metallici. Deve volatizzare senza lasciar residuo; la soluzione non deve precipitare con il cloruro di bario (assenza di solfati) e in presenza di acido cloridrico non deve assumere colorazione rossa per aggiunta di cloruro ferrico (assenza di solfocianati). Evaporata sopra un bagno-maria con acido nitrico, la soluzione del cloruro ammonico deve fornire un residuo bianco e non giallo (assenza di basi piridiniche).

Il **molibdato ammonico** $(NH_4)_6 Mo_7 O_{24} + 4 H_2 O$ si adopera come reattivo dell'acido fosforico e dell'acido arsenico. Il reattivo si prepara sciogliendo a mite calore 20 gr. del sale in 237 gr. di acido nitrico concentrato (d = 1,35), a cui si aggiungono 63 gr. di acqua; dopo qualche giorno di riposo si decanta e si conserva il liquido in recipienti ben chiusi.

L'**ossalato ammonico** $(NH_4)_2 C_2 O_4 + H_2 O$ è il reattivo adoperato per la ricerca del calcio. La soluzione semi-normale contiene gr. 35,5 del sale e non deve precipitare nè con il solfuro ammonico (assenza di metalli pesanti), nè con il cloruro di bario (assenza di solfati). Il sale deve volatilizzare senza lasciar residuo per riscaldamento sopra una lamina di platino.

Il **solfuro ammonico** $(NH_4)_2 S$ si prepara saturando con idrogeno solforato alla temperatura ordinaria 600 gr. di idrato ammonico in soluzione doppio normale e poi aggiungendo ancora 450 gr. della stessa soluzione di idrato ammonico, per trasformare il solfidrato formatosi in solfuro neutro:

$$NH_4 HS + NH_4 OH = (NH_4)_2 S + H_2 O$$

Preparato di recente, il solfuro ammonico è un liquido incoloro, che per aggiunta di acidi si decompone senza lasciar depositare dello zolfo; dopo qualche tempo ingiallisce, perchè lo zolfo messo in libertà nell'ossidazione dell'acido solfidrico, si discioglie nel solfuro ammonico, trasformandolo in una miscela di polisolfuri colorati in giallo. Questo *solfuro d'ammonio giallo* corrispondente alla formola $(NH_4)_2 S_n$, dove n è un numero intero che passa da 2 a 7, si può ottenere rapidamente sciogliendo dello zolfo nel solfuro ammonico incoloro.

Il solfuro ammonico è usato come solvente di alcuni solfuri metallici, o come reattivo precipitante per i metalli, i cui solfuri si sciolgono facilmente negli acidi. Non deve contenere anidride carbonica e ammoniaca libera e quindi non alterarsi per aggiunta di cloruro di calcio o di cloruro di magnesio. Per azione di un acido deve sviluppare abbondantemente idrogeno solforato, e se si tratta del polisolfuro, lo zolfo separatosi deve essere colorato in bianco.

In modo analogo al solfuro di ammonio si preparano il *solfuro di sodio* e il *solfuro di potassio*, sostituendo all'idrato ammonico una soluzione di idrato sodico o potassico; si adoperano per gli stessi scopi del corrispondente sale di ammonio.

Il **tartrato ammonico-ammoniacale** $(NH_4)_2 C_4 H_4 O_6 + NH_4 OH$ si prepara sciogliendo 200 gr. del tartrato ammonico commerciale in un litro di soluzione doppionormale di idrato ammonico; serve a sciogliere il solfato di piombo. Per lo stesso uso si adopera anche l'**acetato ammonico** $CH_3 CO_2 NH_4$ in soluzione satura.

Il **fosfato sodico-ammonico** $Na NH_4 HPO_4 + 4 H_2 O$ o *sal di fosforo*, è adoperato nei saggi detti delle *perle al sal di fosforo*, perchè sotto l'azione del calore perde l'acqua di cristallizzazione, poi ammoniaca e si trasforma in metafosfato sodico $Na PO_3$ massa vitrea, incolora e trasparente, che è capace di sciogliere i sali metallici, dando con alcuni delle colorazioni caratteristiche. Per l'uso, è sufficiente che dia una perla limpida e incolora tanto alla fiamma riducente che alla ossidante di una lampada Bunsen.

Il **cloruro di calcio** $Ca Cl_2 + 6 H_2 O$ è usato in soluzione normale (gr. 109,5 per 1000 cc. di acqua) come reattivo di alcuni acidi organici; deve sciogliersi completamente nell'acqua e nell'alcool assoluto e la soluzione non deve precipitare per aggiunta di una soluzione di solfato di calcio (assenza di bario e di stronzio).

Il **solfato di calcio** $Ca SO_4 + 2 H_2 O$ viene adoperato in soluzione satura, ottenuta lasciando per qualche tempo del solfato di calcio a contatto con acqua e poi filtrando. Serve

nei casi in cui sia necessaria una soluzione molto diluita di un solfato o di un sale di calcio.

Il **fluoruro di calcio** $Ca\ F_2$ si adopera con acido solforico per la disaggregazione dei silicati, e può essere sostituito dal fluoruro d'ammonio $NH_4\ F$, o anche da acido fluoridrico HF.

Il **cloruro di bario** $Ba\ Cl_2 + 2\ H_2\ O$, in soluzione normale (gr. 122,17 per 1000 cc. di acqua) è il reattivo adoperato per il riconoscimento del ione SO_4''. La soluzione non deve precipitare con acido solfidrico e con solfuro ammonico; dopo aggiunta di un eccesso di acido solforico e separazione del solfato di bario formatosi, non deve lasciar un residuo apprezzabile per evaporazione in un crogiuolo di platino (assenza di stronzio e di calcio).

Il **cloruro di magnesio** $Mg\ Cl_2$ e il **solfato di magnesio** $Mg\ SO_4 + 7\ H_2\ O$ sono adoperati per la ricerca dell'acido fosforico e arsenico; è più usato il solfato in soluzione normale (gr. 123,27), la quale deve avere reazione neutra e non alterarsi per azione dell'ossalato ammonico.

Il **cloruro ferrico** $Fe\ Cl_3 + 6\ H_2\ O$ è adoperato nella ricerca di alcuni acidi organici in soluzione normale (gr. 54,08 per 1000 cc. di acqua). Non deve contenere:

I) Acido cloridrico: l'immersione di un agitatore in una soluzione di idrato ammonico e poi nella soluzione del cloruro ferrico diluito con acqua, produce un precipitato che non si scioglie per agitazione e per riscaldamento.

II) Cloro: la soluzione scaldata non deve colorare in azzurro una cartina di salda d'amido iodurata tenuta nei vapori.

III) Cloruro ferroso: la soluzione, diluita con 10 volumi di acqua e acidificata con acido cloridrico non deve dare colorazione azzurra per addizione di ferricianuro potassico.

Il **solfato ferroso** $Fe\ SO_4 + 7\ H_2\ O$ è adoperato come riduttore ad es. nella ricerca dell'oro e dell'acido nitrico. Il prodotto puro deve essere in cristalli verdi, solubili nell'acqua dando una soluzione verde pallida; non va usato quello che fornisce una soluzione torbida, giallo bruna, perchè contiene dei solfati ferrici.

Il **nitrato di argento** $Ag\,NO_3$ trova impiego in soluzione decinormale (gr. 17 per 1000 cc. di acqua) nella ricerca degli acidi. La soluzione deve essere limpida; trattata alla temperatura di 70° con un eccesso di acido cloridrico e separando per filtrazione il precipitato di cloruro d'argento formatosi, il filtrato per evaporazione non deve lasciar un residuo apprezzabile.

Il **nitrato di cobalto** $Co\,(NO_3)_2 + 6\,H_2\,O$ serve a riconoscere alcuni elementi, coi quali fornisce per riscaldamento a temperatura elevata, dei composti di vario colore. Si adopera in soluzione normale (gr. 145,56 per 1000 cc. di acqua), che, dopo essere acidulata con acido cloridrico, non deve precipitare con idrogeno solforato (assenza di piombo, rame, ecc.) e trattata con idrato ammonico e solfuro di ammonio, deve fornire un filtrato privo di sostanze non volatili: per evaporazione, sopra una lamina di platino non si deve cioè ottenere che un residuo trascurabile.

L'**acetato di piombo** $Pb\,(CH_3CO_2)_2 + 3\,H_2\,O$ è adoperato per il riconoscimento del cromatoione $Cr\,O_4''$ e di alcuni acidi organici. La soluzione normale è ottenuta sciogliendo gr. 189,50 in 1000 cc. di acqua. Si controlla la purezza del prodotto con l'aggiungere alla sua soluzione un eccesso di carbonato ammonico e filtrando; il filtrato non deve contenere altri metalli.

Il **cloruro mercurico** $Hg\,Cl_2$ serve nella ricerca dello stagno e si adopera in soluzione seminormale (gr. 67,7 per 1000 cc. di acqua). Il prodotto del commercio è sufficientemente puro.

Il **cloruro stannoso** $Sn\,Cl_2 + 2\,H_2\,O$ è adoperato, in soluzione normale (gr. 112,97), per la sua azione riducente nella ricerca del mercurio e del bismuto. Il reattivo si può ottenere, trattando a caldo delle foglioline di stagno puro con acido cloridrico, in presenza di qualche lastrina di platino; la soluzione si diluisce con acido cloridrico. Va conservato in recipienti ben chiusi e in presenza di qualche pezzo di stagno metallico, per impedire la formazione di sali basici e di cloruro stannico. La soluzione deve essere priva di acido solforico e non precipitare quindi con cloruro di bario; bollita con acido cloridrico concentrato non imbrunisce se non contiene arsenico.

Il **solfato di rame** $Cu\,SO_4 + 5\,H_2O$ serve a riconoscere l'acido arsenioso, l'acido arsenico e l'acido ferrocianidrico; si adopera in soluzione seminormale (gr. 62,44), la quale deve essere limpida e per saturazione con idrogeno solforato, deve fornire un filtrato privo di sostanze e quindi evaporabile senza lasciar residuo.

Metalloidi e metalli. — L'**alluminio** si impiega ridotto in polvere o in ritagli di lamine, come riduttore per la ricerca di alcuni acidi; quello del commercio è sufficientemente puro per tale applicazione.

Il **cloro** è adoperato in soluzione acquosa, cioè allo stato di *acqua di cloro*, ottenuta facendo gorgogliare sino a saturazione del cloro nell'acqua fredda. Essa va conservata in recipienti di vetro giallo, ben chiusi e mantenuti all'oscurità, per rallentare la sua facile decomposizione in ossigeno e acido cloridrico:

$$H_2\,O + Cl_2 = 2\,H\,Cl + O$$

la quale avviene rapidamente alla luce. L'acqua di cloro deve manifestare fortemente l'odore sgradevole dell'elemento e volatizzarsi per intero se riscaldata in una capsula di porcellana. Non deve contenere delle quantità elevate di acido cloridrico e quindi agitata con mercurio metallico sino a scomparsa dell'odore del cloro, deve fornire per filtrazione un liquido leggermente acido. L'acqua di cloro serve per la ricerca del bromo e del iodo o come ossidante (vedi a pag. 34); la soluzione satura contiene per litro a 15° C. gr. 7,3 dell'elemento.

Il **ferro** è adoperato, per la ricerca del rame, allo stato di lamina a superficie polita; quello del commercio è atto allo scopo.

Il **rame** si impiega sotto forma di lastrina, ben pulita con sabbia, per la ricerca del mercurio.

Lo **zinco** si impiega in piccole lamine o in granuli come riduttore nella ricerca dell'arsenico e dell'antimonio e per

separare molti elementi dalle soluzioni dei loro sali (*). Deve sciogliersi completamente nell'acido solforico diluito ed essere privo di arsenico, il quale si ricerca con il metodo che descriveremo a suo tempo, basato sulla reazione di Marsh.

Gli indicatori. — Per constatare la presenza di acidi o di basi si adoperano delle speciali sostanze coloranti, le quali manifestano una diversa colorazione, a seconda che vengono a contatto con una sostanza a funzione acida o a funzione basica. Sono ordinariamente degli elettroliti debolissimi, i quali sono pochissimo dissociati in soluzione e posseggono uno dei loro ioni di colore diverso da quello della molecola non dissociata, che talvolta è anche incolora. Il loro grado di dissociazione è diminuito per la presenza di sostanze aventi un ione in comune: se sono acidi deboli per presenza di acidi dissociati e se sono basi deboli in presenza di basi molto dissociate. In queste condizioni l'indicatore manifesta la colorazione propria della molecola non dissociata; ma appena si verificano le condizioni perchè avvenga la dissociazione elettrolitica si produce la colorazione tipica del ione colorato.

Come indicatore degli acidi, cioè degli idrogenioni, poichè a questi è appunto dovuta la reazione acida, si adopera l'arancio di metile; la fenolftaleina è usata come indicatore della reazione basica, cioè degli ossidrilioni, mentre la curcuma e il tornasole possono servire indifferentemente per la ricerca degli idrogenioni e degli ossidrilioni.

L'**arancio di metile** $C_6 H_4 (SO_3 H). N_2 C_6 H_4 N (CH_3)_2$ si comporta come un acido debole; la sua molecola non dissociata, che per semplicità indicheremo con *HM*, è rosa, mentre l'anione *M* è colorato in giallo intenso. In alcool diluito o

---

(*) I metalli, compreso l'idrogeno, immersi in un elettrolito tendono a passare allo stato di ioni, togliendo delle cariche positive ai cationi metallici presenti, i quali, perdendo la loro carica elettrica, passano allo stato molecolare e diventano solidi precipitando, a meno che siano polivalenti, nel qual caso possono cedere una parte delle loro cariche positive passando alla valenza inferiore. Così una lamina di zinco sposta l'antimonio dalle soluzioni del suo cloruro:

$$3\,Zn + 2\,Sb^{\cdot\cdot\cdot} = 3\,Zn^{\cdot\cdot} + 2\,Sb$$

e riduce il cloruro stannico in cloruro stannoso:

$$Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + Zn = Zn^{\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot}$$

in acqua l'arancio di metile si dissocia in parte secondo l'equazione:

$$HM = H^{\cdot} + M'$$

e la soluzione, benchè gli anioni siano in piccol numero, possiede la colorazione gialla. Ma in presenza di idrogenioni, cioè di un acido, la dissociazione retrocede e si ristabilisce la colorazione rosa della molecola non dissociata. Gli acidi deboli, come il carbonico, il solfidrico, ecc., per la loro minima dissociazione, non provocano il cambiamento deciso di colorazione che accompagna la formazione delle molecole intere *HM;* per gli acidi forti si raggiunge invece subito una concentrazione di idrogenioni sufficiente a produrre la retrocessione della dissociazione elettrolitica dell'indicatore, il quale è perciò adatto solo per gli acidi forti.

La **fenolftaleina** $C_6 H_4 (CO) CO (C_6 H_4 OH)_2$ è una polvere bianca, che si comporta come un acido molto debole e serve come indicatore degli ossidrilioni. La sua molecola intera, che per brevità indicheremo con *HF*, è incolora, mentre l'anione *F* ha color rosso fucsina intenso. La soluzione alcoolica è incolora, perchè la fenolftaleina vi si trova pochissimo dissociata e la quantità degli anioni *F* è insufficiente per produrre la colorazione rossa. Aggiungendo una base, gli ioni *OH'* di questa si combinano con gli idrogenioni liberati dall'indicatore per formare dell'acqua, un certo numero di molecole intere di fenolftaleina si dissociano e aumentando la concentrazione degli anioni *F* si rende appariscente la colorazione rossa. L'aggiunta di un acido decolora la soluzione provocando la retrocessione della dissociazione e cioè la formazione di molecole intere *HM* incolore. La fenolftaleina serve come indicatore solo per le basi forti; una base debole, come l'idrato ammonico, forma dei sali idrolizzati, con i quali la variazione di colore non è netta.

Il **tornasole,** miscela di diverse sostanze coloranti estratta da vari licheni *(roccella tinctoria)* si può considerare come il sale di calcio dell'acido azolitmico; il sale ha color azzurro, ma l'acido libero è colorato in rosso e perciò il tornasole diventa rosso con gli acidi e azzurro con le basi. Nell'analisi chimica si adopera la *tintura di tornasole,* la quale si

prepara trattando il tornasole del commercio, ridotto in polvere, con alcool a 85° all'ebollizione, onde eliminare le sostanze dannose; poi si lascia in contatto per qualche giorno il residuo con 6 volte il suo peso di acqua distillata. Si ottiene una soluzione violacea, che si fa volgere all'azzurro con una goccia di idrato sodico; essa va conservata in recipienti aperti, più larghi che alti, e riempiti solo in parte, altrimenti la colorazione si distrugge.

Con questa tintura si preparano le *cartine di tornasole*, ottenute immergendo nella tintura azzurra o in quella arrossata per aggiunta di acido solforico diluitissimo, delle striscioline di carta non collata, che si fanno essiccare lentamente alla temperatura ordinaria e si conservano all'asciutto e al riparo dall'aria. Le cartine azzurre arrossano in presenza di acidi forti; con gli acidi deboli, quale il carbonico, si produce una colorazione rosso-vinosa, che sparisce lentamente e la cartina riprende il suo colore primitivo. Le cartine rosse diventano azzurre a contatto con gli alcali.

La **curcuma** è adoperata allo stato di tintura alcoolica o di cartine. La tintura è ottenuta trattando le radici di curcuma polverizzate, con una grande quantità di acqua, che esporta alcune sostanze dannose alla sensibilità del reattivo. Allontanata l'acqua, si lascia per più giorni a contatto il residuo con 6 volte il suo peso di alcool diluito; la soluzione alcoolica va conservata in flaconi chiusi, al riparo della luce. Immergendovi delle striscioline di carta non collata si ottengono le cartine di curcuma, che debbono possedere un color giallo deciso. La curcuma, in presenza di basi, volge il suo colore giallo al rosso bruno; gli acidi fanno ritornare il colore giallo primitivo. Si adopera anche come reattivo caratteristico dell'acido borico.

Sono pure molto utili nell' analisi chimica le **cartine all'acetato di piombo,** ottenute immergendo delle striscioline di carta da filtro in soluzioni di acetato di piombo; servono per ricercare l'acido solfidrico. Per svelare alcuni ossidanti si adoperano anche le **cartine alla salda d'amido iodurata,** le quali sono preparate impregnando della carta da filtro in una colla d'amido molto stemperata in acqua, a cui si è aggiunto un grammo di ioduro potassico.

CAPITOLO V.

Le reazioni dei cationi.

Nello studio delle principali reazioni chimiche esercitate dai reattivi sopra i diversi elementi considerati allo stato di cationi, non seguiamo affatto la disposizione data dalla classificazione generale degli elementi, ma li disponiamo secondo un ordine razionale basato sulla loro somiglianza analitica, la quale riunisce elementi che nella classificazione generale si trovano separati in gruppi differenti.

I.

Argento.

Simbolo: Ag. Peso atomico: 107,88.

L'argento è un metallo dal color bianco, con vivo splendore metallico, che fonde verso i 962° e non si combina direttamente con l'ossigeno. Tutti i suoi sali solubili sono incolori quando si trovano in soluzione; per quelli insolubili il colore è vario. La maggior parte dei suoi sali annerisce sotto l'azione dei raggi luminosi.

Si scioglie nell'acido nitrico anche diluito e freddo; l'acido solforico concentrato lo attacca lentamente con sviluppo di anidride solforosa e formazione di solfato di argento, poco solubile nell'acqua. L'acido cloridrico anche concentrato non decompone l'argento che alla superficie, trasformandolo in cloruro e la quantità di argento disciolto è praticamente nulla.

Il principale sale solubile dell'argento è il nitrato $AgNO_3$, la cui soluzione decinormale può venir adoperata per i seguenti saggi, come soluzione contenente ioni di argento.

1. **Acido cloridrico HCl e cloruri solubili.** — Il ione $Ag^{\cdot}$ in presenza di cationi di cloro Cl' provoca sempre la formazione di cloruro d'argento insolubile:

$$Ag^{\cdot} + Cl' = AgCl$$

e quindi l'acido cloridrico e la soluzione di un cloruro metallico determinano in una soluzione contenente argentoioni, la precipitazione del cloruro d'argento Ag Cl, come massa bianca, caseosa, molto caratteristica, che alla luce assume una colorazione violetta, quasi nera. Il cloruro d'argento si scioglie sensibilmente nell'acqua pura in presenza di acido cloridrico conc. (*) o di cloruri alcalini e alcalino terrosi, in soluzione concentrata e calda; si può considerarlo come insolubile nell'acqua acidulata con poco acido cloridrico e nell'acido nitrico. L'idrato ammonico lo scioglie facilmente con formazione di un sale complesso, il cloruro d'argento ammoniacale, facilmente solubile:

$$Ag\,Cl + 2\,NH_4\,OH = Ag\,(NH_3)_2\,Cl + 2\,H_2\,O$$

ma riprecipita se si elimina nella soluzione l'ammoniaca presente per riscaldamento prolungato (essendo l'ammoniaca volatile) o meglio per addizione di un acido, ad esempio il nitrico:

$$Ag\,(NH_3)_2\,Cl + 2\,HNO_3 = Ag\,Cl + 2\,NH_4\,NO_3$$

Il cianuro potassico scioglie pure con facilità il cloruro di argento formando un sale complesso:

$$Ag\,Cl + 2\,(K^{\cdot} + Cy') = (K^{\cdot} + Cl') + (K^{\cdot} + Ag\,Cy_2')$$

acidulando la soluzione con acido nitrico precipita il cianuro d'argento con sviluppo di acido cianidrico:

$$(K^{\cdot} + Ag\,Cy_2') + (H^{\cdot} + NO_3') = (K^{\cdot} + NO_3') + Ag\,Cy + H\,Cy$$

In assenza di acidi il cloruro d'argento è altresì disciolto dal tiosolfato sodico, formando un tiosolfato complesso di argento e sodio:

$$Ag\,Cl + (2\,Na^{\cdot} + S_2\,O_3'') = (Na^{\cdot} + Cl') + (Na^{\cdot} + Ag\,SO'_3)$$

nel quale l'argento non precipita per azione di acido cloridrico; la soluzione per riscaldamento si decompone separando del solfuro d'argento nero.

(*) 100 cc. di acido cloridrico conc. (d = 1,165) sciolgono all'ebollizione gr. 0,56 di cloruro di argento, che si separa diluendo la soluzione.

2. **Acido solfidrico H_2S e solfuri solubili.** — Precipitano dalle soluzioni acide, neutre o alcaline il solfuro di argento nero:

$$2\,Ag^{\cdot} + S'' = Ag_2S$$

insolubile nell'idrato ammonico, nei solfuri alcalini e in una soluzione diluita di cianuro potassico. Il solfuro d'argento si scioglie nell'acido nitrico bollente passando allo stato di nitrato:

$$3\,Ag_2S + 8\,HNO_3 = 6\,AgNO_3 + 2\,NO + 4\,H_2O + 3\,S$$

si forma contemporaneamente dello zolfo, per l'ossidazione dell'acido solfidrico, che si libera in una prima fase, esercitata dall'acido nitrico:

$$3\,H_2S + 2\,HNO_3 = 4\,H_2O + 2\,NO + 3\,S$$

Una soluzione concentrata e calda di cianuro potassico scioglie sensibilmente il solfuro d'argento.

3. **Idrati di potassio KOH e sodio Na OH.** — Precipitano l'ossido di argento Ag_2O dal color bruno, poichè l'idrato Ag OH è nelle ordinarie condizioni molto instabile:

$$(Ag^{\cdot} + NO_3') + (K^{\cdot} + OH') = Ag\,OH + (K^{\cdot} + NO_3')$$

e poi la fase immediata:

$$2\,Ag\,OH = Ag_2O + H_2O$$

L'ossido d'argento è pochissimo solubile in acqua, insolubile in un eccesso del reattivo; si scioglie assai nell'acido nitrico e nell'idrato ammonico.

4. **Idrato ammonico NH_4OH.** — Precipita dapprima l'idrato di argento Ag OH, che si riduce rapidamente nell'ossido corrispondente Ag_2O; ma con un leggero eccesso di reattivo, l'ossido si scioglie formando un composto d'argento ammoniacale:

$$Ag_2O + 4\,NH_4OH = 2\,Ag\,(NH_3)_2\,OH + 3\,H_2O$$

Per riposo si separano dei composti esplosivi sotto l'azione del calore, che costituiscono l'*argento fulminante*.

5. **Fosfato bisodico Na_2HPO_4.** — Nelle soluzioni neutre provoca la separazione del fosfato d'argento Ag_3PO_4 colorato

in giallo; poichè, per quanto fu detto parlando della dissociazione degli acidi polibasici, il fosfato bisodico è nella soluzione dissociato secondo l'equazione:

$$Na_2 HPO_4 = 2 Na^{\cdot} + HPO_4''$$

e parzialmente anche nel senso seguente:

$$HPO_4'' = H^{\cdot} + PO_4'''$$

In presenza di nitrato di argento la reazione è quindi espressa da:

$$(2 Na^{\cdot} + H^{\cdot} + PO_4''') + 3 (Ag^{\cdot} + NO_3') =$$
$$Ag_3 PO_4 + 2 (Na^{\cdot} + NO_3') + (H^{\cdot} + NO_3')$$

Il fosfato di argento è assai solubile nell'acido nitrico e nell'idrato ammonico.

6. **Cromato potassico $K_2 Cr O_4$.** — Precipita il cromato di argento $Ag_2 Cr O_4$ dal color rosso bruno:

$$2 Ag^{\cdot} + Cr O_4'' = Ag_2 Cr O_4$$

solubile nell'idrato ammonico e nell'acido nitrico.

7. **Cloruro stannoso $Sn Cl_2$.** — Aggiungendo ad una soluzione neutra di nitrato d'argento del cloruro stannoso in soluzione alcalina (*), si separa per riduzione una sostanza grigiastra, la cui composizione chimica non è ancora conosciuta, ma si crede sia un ossido inferiore dell'argento mescolato ad argento metallico.

In modo analogo reagiscono altri riduttori, come il solfato ferroso in presenza di acido tartarico e di idrato ammonico; il solfato ferroso puro all'ebollizione separa argento metallico allo stato di polvere grigia, che talvolta si depone sulle pareti del recipiente formando un deposito bianco brillante.

8. **Zinco Zn.** — Dalle soluzioni neutre di nitrato d'argento lo zinco e altri metalli, quali il rame, l'alluminio, ecc. se-

---

(*) Si prepara aggiungendo al cloruro stannoso tanto idrato di potassio o di sodio da sciogliere il precipitato di idrato stannoso prodotto dalle prime porzioni della base alcalina; il liquido limpido contiene lo stannito alcalino (vedi pag. 36).

parano l'argento allo stato metallico; in presenza di acido cloridrico o solforico viene ridotto anche il cloruro d'argento, per opera dell'idrogeno nascente che si sviluppa dallo zinco e dall'acido addizionato:

$$Ag\,Cl + H = HCl + Ag$$

Il ferro agisce nello stesso modo.

Riassumendo, si può considerare come caratteristica del ione di argento la proprietà di fornire con acido cloridrico un precipitato solubile nell'idrato ammonico e riprecipitabile con acido nitrico.

II.

Piombo.

Simbolo: Pb. Peso atomico: 207,10.

Metallo del color grigio azzurrognolo, molle, malleabile, facilmente fusibile (326° C.), il piombo è pochissimo attaccato dall'acido cloridrico e dal solforico, i quali formano rispettivamente uno straterello di cloruro e solfato di piombo insolubile, che preserva il metallo da un attacco ulteriore. L'acido nitrico diluito è il vero solvente del piombo, il quale passa allo stato di nitrato:

$$3\,Pb + 8\,HNO_3 = 3\,Pb\,(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2O$$

che è il principale sale del piombo solubile nell'acqua; gli altri sali sono solubili quasi tutti nell'acido nitrico.

1. **Acido cloridrico HCl e cloruri solubili.** — Precipitano il piombo allo stato di cloruro $Pb\,Cl_2$, massa bianca cristallina:

$$Pb^{\cdot\cdot} + 2\,Cl' = Pb\,Cl_2$$

pochissimo solubile nell'acqua fredda (a 10° C. una parte di cloruro di piombo si scioglie in 100 p. di acqua), facilmente nell'acqua bollente (a 85° C. 100 p. di acqua sciolgono 3 p. del sale), ma si separa in pagliette cristalline per raffreddamento. Il cloruro di piombo è pure solubile nell'acido cloridrico; da notare che l'acido diluito lo scioglie meno facilmente

dell'acqua pura, ma con il crescere della quantità di acido cloridrico la solubilità si eleva rapidamente, tanto che l'acido concentrato scioglie facilmente il cloruro di piombo, lasciandolo riprecipitare per aggiunta di acqua. Anche i cloruri alcalini e alcalinoterrosi in soluzione concentrata sciolgono facilmente il cloruro di piombo.

Da quanto fu detto è facile dedurre che una soluzione acquosa molto diluita di un sale di piombo non precipita per aggiunta di acido cloridrico.

2. **Acido solfidrico H_2S e solfuri solubili.** — Dànno origine ad un precipitato nero di solfuro di piombo PbS; ma nelle soluzioni di cloruro di piombo, si forma dapprima il clorosolfuro $PbCl_2 . 3 PbS$ dal colore rosso arancio, che in presenza di un grande eccesso di acido solfidrico finisce per trasformarsi in solfuro nero.

Il solfuro di piombo è insolubile nei solfuri alcalini, negli alcali e nel cianuro potassico; si scioglie a caldo nell'acido nitrico, il quale se è diluito lo trasforma in nitrato:

$$3 PbS + 8 HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + 3 S + 2 NO + 4 H_2O$$

Ma se l'acido nitrico è concentrato o se l'azione dell'acido è molto prolungata, lo zolfo messo in libertà viene trasformato per ossidazione in acido solforico:

$$S + 6 HNO_3 = H_2SO_4 + 6 NO_2 + 2 H_2O$$

il quale reagisce sul nitrato di piombo formato nella prima fase, dando origine al solfato insolubile.

Il trattamento con acido nitrico trasforma quindi il solfuro di piombo parte in nitrato solubile e parte in solfato insolubile; la quantità di solfato di piombo prodotta aumenta con la concentrazione dell'acido nitrico.

3. **Acido solforico H_2SO_4 e solfati solubili.** — Precipitano dalle soluzioni dei suoi sali, il piombo allo stato di solfato:

$$PbCl_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + 2 HCl$$

il quale per la sua insolubilità nell'acqua si forma anche da soluzioni molto diluite, tanto più che la solubilità è ancora minore nell'acido solforico diluito. Affinchè la precipitazione sia completa è bene quindi aggiungere un eccesso di acido.

Il solfato di piombo è pochissimo solubile nell'acido cloridrico bollente e nell'acido nitrico; si scioglie con facilità nell'acetato ammonico e nel tartrato ammonico in soluzione ammoniacale, dando origine forse a degli anioni complessi più solubili. Da questa soluzione il cromato potassico e l'acido solforico diluito precipitano il piombo rispettivamente allo stato di cromato e di solfato.

4. **Idrato di potassio KOH e di sodio Na OH.** — Precipitano il piombo allo stato di idrato $Pb\,O_2\,H_2$:

$$Pb^{\cdot\cdot} + 2\,OH' = Pb\,(OH)_2$$

solubile in eccesso di reattivo con formazione del piombito alcalino:

$$Pb\,(OH)_2 + 2\,OH' = Pb\,O_2'' + 2\,H_2O$$

5. **Idrato ammonico NH_4 OH.** — Precipita anch'essa l'idrato di piombo $Pb\,(OH)_2$, il quale è insolubile in eccesso di reattivo.

6. **Cromato potassico K_2 Cr O_4.** — Precipita i cationi di piombo allo stato di cromato di piombo $Pb\,Cr\,O_4$ dal color giallo:

$$Pb^{\cdot\cdot} + Cr\,O_4'' = Pb\,Cr\,O_4$$

solubile negli idrati alcalini e nell'acido nitrico, insolubile nell'idrato ammonico e nell'acido acetico.

Le reazioni caratteristiche del catione piombo $Pb^{\cdot\cdot}$ sono quindi:

I) la precipitazione del cloruro per azione dell'acido cloridrico;

II) la formazione del solfuro di piombo per trattamento con acido solfidrico;

III) la precipitazione con acido solforico del solfato di piombo. che ingiallisce con KI

III.

Mercurio.

Simbolo: Hg. Peso atomico: 200,60.

È l'unico metallo liquido alla temperatura ordinaria; solidifica a - 39° C. e vaporizza a 360°. L'acido cloridrico e il sol-

forico diluito non lo intaccano neppure a caldo, ma l'acido solforico concentrato e bollente lo scioglie trasformandolo in solfato mercurico:

$$Hg + 2\,H_2SO_4 = HgSO_4 + SO_2 + H_2O$$

Il miglior solvente del mercurio è però l'acido nitrico; se questo è diluito e freddo, e il mercurio è in eccesso, si forma il nitrato mercuroso:

$$3\,Hg + 4\,HNO_3 = 3\,HgNO_3 + NO + 2\,H_2O$$

se invece l'acido nitrico è concentrato, caldo e in eccesso si produce il nitrato mercurico:

$$3\,Hg + 8\,HNO_3 = 3\,Hg(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2O$$

Il cloro intacca il mercurio formando cloruro mercurico, il quale si ottiene anche per azione dell'acqua regia sul mercurio:

$$3\,Hg + 6\,HCl + 2\,HNO_3 = 3\,HgCl_2 + 2\,NO + 4\,H_2O$$

Il mercurio dà due serie di sali: quelli derivanti dal ione mercuroso $Hg^{\cdot}$ monovalente sono detti *sali mercurosi*, e quelli che provengono dal ione mercurico bivalente $Hg^{\cdot\cdot}$ prendono il nome di *sali mercurici*. Tutti i sali mercurosi hanno tendenza a passare allo stato di sali mercurici, più stabili; questa trasformazione avviene lentamente sotto l'azione della luce, del calore ed è rapida in presenza di sostanze ossidanti: cloro, bromo, acido nitrico, acqua regia, ecc. Invece i riduttori trasformano i sali mercurici nei sali mercurosi corrispondenti, i quali possono anche venir ulteriormente ridotti in mercurio metallico.

Molti sali del mercurio si decompongono per riscaldamento abbandonando il metallo allo stato libero; i cloruri, i bromuri e gli ioduri possono volatilizzarsi indecomposti.

A. Composti mercurosi.

I sali mercurosi sono quasi tutti incolori e il più comune è il nitrato mercuroso $HgNO_3$, il quale si scioglie facilmente in poca acqua e si decompone invece se trattato con una grande quantità di acqua, dando origine a dei sali basici.

1. **Acido cloridrico HCl e cloruri solubili.** — In presenza del ione Cl′ le soluzioni dei sali mercurosi lasciano precipitare il cloruro mercuroso Hg Cl o calomelano, allo stato di polvere fina, bianca, insolubile nell'acqua, nell'acido cloridrico e nel nitrico a freddo. Tuttavia per ebollizione prolungata con acqua o con uno degli acidi citati il calomelano si decompone parzialmente nel corrispondente sale mercurico e in mercurio metallico. L'acido nitrico concentrato, l'acqua regia e l'acqua di cloro lo sciolgono trasformandolo in cloruro mercurico. L'idrato ammonico lo annerisce senza scioglierlo, dando origine a cloruro di mercuro-ammonio o cloroamiduro mercuroso e a mercurio metallico:

$$2\,Hg\,Cl + 2\,NH_4\,OH = NH_4\,Cl + NH_2\,Hg\,Cl + Hg + 2H_2\,O$$

Il cloroamiduro mercuroso è bianco, ma la massa appare nera per la presenza del mercurio allo stato di minuta suddivisione. Se invece dell'idrato ammonico si fa reagire sul cloruro mercuroso dell'idrato potassico o sodico, si produce analogamente un annerimento, dovuto però a formazione di ossido mercuroso.

2. **Acido solfidrico H_2 S e solfuri solubili.** — Dànno origine ad un precipitato nero costituito da solfuro mercurico e da mercurio metallico:

$$2\,Hg\,NO_3 + H_2\,S = Hg\,S + Hg + 2\,HNO_3$$

insolubile negli acidi diluiti e nei solfuri alcalini, decomposto dall'acido nitrico bollente, che trasforma il mercurio libero in nitrato mercurico, una parte del quale rimane in soluzione, mentre la parte rimanente si combina con il solfuro mercurico inalterato, per dare il composto $Hg\,(NO_3)_2 + 2\,Hg\,S$ dal color bianco. L'acqua regia scioglie facilmente la miscela precipitata con l'acido solfidrico, trasformandola in cloruro mercurico.

3. **Idrati di potassio KOH e di sodio Na OH.** — Precipitano l'ossido mercuroso Hg_2 O nero, contenente delle quantità apprezzabili di ossido mercurico e di mercurio; il precipitato è insolubile in eccesso di reattivo.

4. **Idrato ammonico NH_4 OH**. — Provoca la precipitazione di un sale di mercurio-ammonio, mescolato a mercurio metallico:

$$2\,Hg\,NO_3 + 2\,NH_4\,OH = Hg_2.\,NH_2.\,NO_3 + 2\,H_2O + NH_4\,NO_3$$

Scaldando il precipitato con acido cloridrico il sale mercuroso-ammonico passa in soluzione e rimane come residuo il mercurio.

5. **Cloruro stannoso Sn Cl_2**. — Provoca la precipitazione del cloruro mercuroso, il quale viene tosto ridotto in parte in mercurio metallico allo stato di minutissime goccioline grigiastre, secondo l'equazione:

$$2\,Hg\,Cl + Sn\,Cl_2 = Sn\,Cl_4 + 2\,Hg$$

che possiamo scrivere più semplicemente:

$$2\,Hg^{\cdot} + Sn^{\cdot\cdot} = Sn^{::} + 2\,Hg$$

poichè, per quanto fu detto a pag. 35, nella riduzione del cloruro mercuroso si eliminano le cariche elettriche positive del ione mercuroso $Hg^{\cdot}$ proveniente dalle piccole quantità di calomelano che passano in soluzione.

6. **Rame Cu.** — La soluzione neutra o poco acida di un sale mercuroso deposta sopra una lastrina di rame ben pulita, lascia separare per riduzione del mercurio metallico:

$$2\,Hg^{\cdot} + Cu = 2\,Hg + Cu^{\cdot\cdot}$$

il quale forma delle macchie grigiastre, che, per sfregamento con carta, diventano brillanti e bianco argentee. Questo deposito metallico non può venir confuso con altri perchè, causa la volatibilità del mercurio, sparisce per moderato riscaldamento a 50° C.

B. Composti mercurici.

Sono quasi tutti incolori e molto velenosi. Il cloruro mercurico è alquanto solubile nell'acqua: 100 p. di questa sciolgono a 20° gr. 7,39 del sale; la soluzione è facilitata dalla presenza di acido cloridrico o dei cloruri alcalini, in contraddizione con la regola generale (vedi pag. 24) che la solubilità

di una sostanza è diminuita dalla presenza di un ione comune nel solvente. Si spiega tale eccezione con l'ammettere la formazione di un ione complesso $HgCl_4''$. Il nitrato e il solfato mercurico si sciolgono in poca acqua; con molta acqua si idrolizzano formando dei sali basici insolubili:

$$Hg\ (NO_3)_2 + H_2O \rightleftarrows HNO_3 + Hg\ (OH)\ NO_3$$

1. **Acido cloridrico HCl e cloruri solubili.** — A differenza del ione mercuroso, il ione mercurico $Hg^{\cdot\cdot}$ non fornisce alcun precipitato con i cationi di Cl', causa la solubilità del cloruro mercurico.

2. **Acido solfidrico H_2S e solfuri solubili.** — Dànno in presenza del ione mercurico $Hg^{\cdot\cdot}$ un precipitato bianco corrispondente ad un composto della formola $2\,Hg\,S.\,Hg\,(NO_3)_2$ se si parte da una soluzione di nitrato mercurico o $2\,HgS.\,Hg\,Cl_2$ se l'acido solfidrico agisce in una soluzione di cloruro mercurico. Continuando l'azione del reattivo il precipitato si colora in giallo, poi in rosso bruno e infine in bruno ed è allora costituito da solfuro mercurico HgS. Questo composto è insolubile negli acidi diluiti bollenti, pochissimo solubile nell'acido cloridrico e nitrico concentrati e bollenti, e nel solfuro ammonico; si scioglie nel solfuro di potassio e di sodio, specialmente in presenza di alcale libero formando il sale doppio $K_2\,S.\,HgS$. L'acqua regia scioglie con facilità il solfuro mercurico trasformandolo in cloruro.

Si deve notare che se la soluzione del sale mercurico contiene un forte eccesso di acidi minerali energici, l'acido solfidrico non produce precipitato se non dopo diluizione con acqua. Infatti la reazione:

$$Hg^{\cdot\cdot} + H_2S \rightleftarrows HgS + 2\,H^{\cdot}$$

si compie nel senso da sinistra verso destra tanto più facilmente quanto minore è la concentrazione del solfuro mercurico e degli idrogenioni; in presenza di una grande quantità di acido energico, cioè di un gran numero di idrogenioni la trasformazione chimica va diminuendo in conseguenza del valore elevato della concentrazione di una delle sostanze prodotte nella reazione.

3. **Idrati di potassio KOH e sodio Na OH.** — Precipitano l'ossido mercurico allo stato di polvere amorfa gialla:

$$Hg^{\cdot\cdot} + 2\,OH' = HgO + H_2O$$

poichè l'idrato mercurico è molto instabile. Se il reattivo è aggiunto in quantità insufficiente si separa un sale basico, così dal cloruro si ottiene un precipitato rosso bruno di cloruro basico:

$$2\,HgCl_2 + 2\,KOH = Hg_2Cl_2O + 2\,KCl + H_2O$$

L'ossido mercurico è insolubile in eccesso di reattivo.

4. **Idrato ammonico NH_4 OH.** — Fornisce un precipitato bianco dovuto ad un sale del complesso mercuri-ammonio; con una soluzione di cloruro mercurico si ottiene il cloroamiduro mercurico o *precipitato infusibile:*

$$HgCl_2 + 2\,NH_4OH = HgNH_2Cl + NH_4Cl + 2\,H_2O$$

Per riscaldamento il cloroamiduro mercurico volatilizza senza fondere.

5. **Cloruro stannoso $SnCl_2$.** — In presenza di acido cloridrico riduce i sali mercurici in cloruro mercuroso insolubile e bianco:

$$(Sn^{\cdot\cdot} + 2\,Cl') + 2\,(Hg^{\cdot\cdot} + 2\,Cl') = (Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4\,Cl') + 2\,HgCl$$

e se il cloruro stannoso è in quantità sufficiente si riduce ancora il cloruro mercuroso in mercurio metallico (vedi: sali mercurosi, n° 5) ottenendosi un precipitato grigiastro.

6. **Rame.** — La stessa reazione data dai sali mercurosi.

Riassumendo, la reazione caratteristica del ione mercuroso $Hg^{\cdot}$ è la precipitazione del cloruro mercuroso per azione dell'acido cloridrico, mentre il ione $Hg^{\cdot\cdot}$ si può riconoscere con le reazioni fondate sull'uso di riduttori, dopo aver escluso il ione mercuroso. La coesistenza dei due ioni mercuroso e mercurico si rivela precipitando tutti gli ioni mercurosi con acido cloridrico, separando per filtrazione il precipitato e ricercando nel filtrato gli ioni mercurici con uno dei reattivi sopraesposti.

IV.

Rame.

Simbolo: Cu. Peso atomico: 63,57.

Il rame è un metallo dal colore rosso chiaro caratteristico, assai duro, molto malleabile, che fonde soltanto verso i 1080°C. Scaldato a contatto dell'aria annerisce per formazione di ossido Cu O; alla temperatura ordinaria, per l'azione dell'ossigeno, dell'anidride carbonica e del vapor acqueo dell'atmosfera, si trasforma in un carbonato basico di colore verdastro.

Non si scioglie che in piccola quantità nell'acido cloridrico concentrato e caldo; l'acido solforico concentrato e bollente lo trasforma in solfato con sviluppo di anidride solforosa:

$$Cu + 2\,H_2\,SO_4 = Cu\,SO_4 + SO_2 + 2\,H_2\,O$$

L'acido nitrico anche freddo e diluito lo intacca con formazione di nitrato rameico:

$$3\,Cu + 8\,HNO_3 = 3\,Cu\,(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2\,O$$

Il rame forma due serie di composti: quelli corrispondenti al ione monovalente $Cu^{\cdot}$ o *composti rameosi*, e quelli che corrispondono al ione bivalente $Cu^{\cdot\cdot}$ o *composti rameici*; si hanno ancora numerose combinazioni contenenti ioni complessi.

A. Composti rameosi.

I composti rameosi sono generalmente incolori e insolubili nell'acqua; per la loro instabilità si trasformano facilmente nei corrispondenti composti rameici, i quali per riduzione rigenerano i sali rameosi. L'ossido rameoso $Cu_2\,O$ anidro costituisce una polvere rossastra che allo stato di idratazione diventa giallo bruno; l'acido cloridrico lo trasforma in cloruro rameoso Cu Cl, il quale si ottiene anche riscaldando una soluzione di cloruro rameico con acido cloridrico concentrato e rame metallico; diluendo poi con acqua il liquido bruno, precipita il cloruro rameoso insolubile. I sali rameosi sono adoperati nell'analisi dei gas, assorbendo grandi quantità di

ossido di carbonio e di acetilene, con il quale formano un precipitato rosso di acetiluro di rame.

Nella soluzione di un sale rameoso l'**idrato potassico KOH** o **sodico Na OH** dànno a freddo un precipitato giallo di idrato rameoso Cu OH, che per ebollizione si trasforma nell'ossido corrispondente.

L'**acido solfidrico H_2 S** precipita il solfuro rameoso nero Cu_2 S, solubile nell'acido nitrico caldo con formazione di nitrato rameico, insolubile nel solfuro d'ammonio.

B. Composti rameici.

Allo stato anidro i sali rameici sono bianchi, gialli o rossi; allo stato di cristallizzazione o di soluzione sono colorati in azzurro con riflessi verdastri. Il cloruro, il nitrato, il solfato e l'acetato sono solubili nell'acqua; gli altri sali si sciolgono negli acidi, specialmente nel nitrico.

1. **Acido solfidrico H_2 S e solfuri solubili.** — Precipitano il solfuro rameico Cu S dal colore bruno nero; la precipitazione avviene facilmente in soluzione nettamente acida, mentre in soluzione neutra o pochissimo acida il solfuro rameico passa allo stato di soluzione colloidale, da cui si separa per aggiunta di un acido. Il solfuro rameico è insolubile nell'acido solforico diluito anche a caldo, ma si scioglie con grande facilità nell'acido nitrico bollente:

$$3\,Cu\,S + 8\,HNO_3 = 3\,Cu\,(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2\,O + 3\,S$$

Quasi insolubile nel solfuro di potassio e nel solfuro ammonico incoloro; nel polisolfuro di ammonio caldo si scioglie in quantità rilevante con formazione del composto $(NH_4)_2$ Cu S_4. Il cianuro potassico lo scioglie formando cuprocianuro potassico; in una prima fase prende origine per doppia sostituzione il cianuro cuprico:

$$2\,KCy + Cu\,S = Cu\,Cy_2 + K_2\,S$$

che si decompone immediatamente con sviluppo di cianogeno e formazione di cianuro rameoso:

$$2\,Cu\,Cy_2 = 2\,Cu\,Cy + Cy_2$$

e il sale rameoso addiziona il cianuro potassico per dare il cuprocianuro di potassio:

$$3\,K\,Cy + Cu\,Cy = K_3\,Cu\,Cy_4$$

in cui l'acido solfidrico non è più capace di precipitare il rame allo stato di solfuro, causa la presenza del ione complesso $Cu\,Cy_4'''$.

2. **Idrati di potassio KOH e sodio Na OH**. — Precipitano a freddo l'idrato rameico $Cu\,(OH)_2$ dal color azzurro; per riscaldamento l'idrato si trasforma nell'ossido corrispondente CuO bruno. L'idrato di rame è insolubile in eccesso di reattivo. In presenza di acidi organici non volatili, ad es. acido tartarico, citrico, ecc. gli idrati alcalini non separano l'idrato, ma colorano la soluzione in azzurro intenso. Da questa soluzione il glucosio, le aldeidi, ecc. precipitano a caldo l'ossido rameoso prima giallo e poi rosso.

3. **Idrato di ammonio NH_4 OH**. — Provoca dapprima la separazione di un sale basico verde chiaro, che si scioglie facilmente in eccesso di reattivo, dando un liquido colorato in azzurro intenso e contenente il ione complesso cupriammonico $Cu\,(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$. In presenza di sali ammonici o di molto acido libero non si forma il sale basico, ma si ha subito la colorazione azzurra. Il liquido è decolorato dal cianuro potassico, il quale produce dapprima il ione cupricianogeno:

$$Cu\,(NH_3)_4^{\cdot\cdot} + 6\,Cy' = Cu\,Cy_4''' + Cy_2 + 4\,NH_3$$

e la soluzione incolora non è precipitata dall'acido solfidrico (vedi n. 1).

4. **Ferrocianuro di potassio K_4 Fe Cy_6**. — Nelle soluzioni acide il ferrocianuro di potassio produce la precipitazione del ferrocianuro rameico $Cu_2\,Fe\,Cy_6$ allo stato di polvere rosso-bruna:

$$2\,Cu^{\cdot\cdot} + Fe\,Cy_6'''' = Cu_2\,Fe\,Cy_6$$

insolubile negli acidi e decomposta dagli idrati alcalini. Nelle soluzioni molto diluite dei sali rameici non si osserva più il precipitato, ma soltanto una colorazione rossastra.

5. **Solfocianato di potassio K Cy S.** — Precipita il solfocianato rameico $Cu\ (Cy\ S)_2$ nero, che passa a poco a poco allo stato del corrispondente sale rameoso Cu Cy S bianco insolubile nell'acqua e negli acidi cloridrico e solforico diluiti. La riduzione del solfocianato rameico è accelerata dalla presenza di acido solforoso $H_2\ SO_3$ o di un solfito:

$$Cu\ (Cy\ S)_2 + SO_3'' + H_2\ O = Cu\ Cy\ S + Cy\ S' + SO_4'' + 2\ H^{\cdot}$$

6. **Ferro Fe.** — Una lamina di ferro ben pulita immersa in una soluzione leggermente acida di un sale rameico si ricopre di un deposito rosso, caratteristico, di rame metallico:

$$Cu^{\cdot\cdot} + Fe = Fe^{\cdot\cdot} + Cu$$

Nelle soluzioni diluite il deposito avviene molto lentamente.

La precipitazione con l'acido solfidrico e con il ferrocianuro di rame e la formazione del composto cuproammonico per azione dell'idrato ammonico, sono le reazioni più importanti del ione rameico.

V.

Cadmio.

Simbolo: Cd. Peso atomico: 112,40.

Il cadmio è un metallo dal color bianco d'argento, lucente, non molto duro, che fonde a 320° e bolle vicino ai 770° C. Scaldato in presenza di aria, brucia con viva luce formando ossido di cadmio Cd O dal color bruno. È attaccato facilmente dagli acidi cloridrico e solforico anche diluiti, ma il miglior solvente è l'acido nitrico:

$$3\ Cd + 8\ HNO_3 = 3\ Cd\ (NO_3)_2 + 2\ NO + 4\ H_2O$$

I sali di cadmio sono in gran parte incolori, poco o punto solubili nell'acqua, ma disciolti con facilità dagli acidi; il cloruro, il solfato e il nitrato sono però solubili nell'acqua.

1. **Acido solfidrico H_2S e solfuri solubili.** — Precipitano il solfuro di cadmio Cd S allo stato di polvere amorfa, dal color giallo variabile, dal canarino all'aranciato; nelle solu-

zioni neutre il solfuro di cadmio tende a separarsi allo stato colloidale, di assai difficile filtrazione. In soluzioni molto acide la precipitazione non ha luogo, perchè il solfuro di cadmio è facilmente solubile negli acidi di media concentrazione e la reazione:

$$Cd^{\cdot\cdot} + H_2S = Cd\,S + 2\,H^{\cdot}$$

si compie nel senso da destra verso sinistra quando va aumentando notevolmente la concentrazione degli idrogenioni.

Il solfuro di cadmio è insolubile nel cianuro di potassio e nei solfuri alcalini, come il solfuro di ammonio; si scioglie a caldo negli acidi cloridrico, solforico e particolarmente nel nitrico.

2. **Idrati di potassio KOH e sodio Na OH**. — Precipitano l'idrato di cadmio $Cd\,(OH)_2$, insolubile in eccesso di reattivo.

3. **Idrato ammonico NH_4 OH**. — Lo stesso precipitato di idrato di cadmio $Cd\,(OH)_2$, il quale si scioglie in eccesso di reattivo, con formazione di ioni complessi di cadmio-ammonio incolori $Cd\,(NH_3)_6^{\cdot\cdot}$, decomposti dall'acqua e dal calore, rigenerando l'idrato di cadmio. Aggiungendo alla soluzione ammoniacale del cianuro potassico si forma il cadmiocianuro di potassio, che rimane disciolto:

$$Cd\,(NH_3)_6'' + 4\,Cy' = Cd\,Cy_4'' + 6\,NH_3$$

La formazione di questo ione complesso non deve essere completa e debbono esistere nelle soluzioni ancora degli ioni di cadmio, poichè la soluzione del cadmiocianuro trattata con acido solfidrico lascia precipitare il solfuro di cadmio giallo. Si deve però notare che gli altri reattivi del cadmio non sono sufficienti a svelare la presenza degli ioni cadmio.

Il sale complesso cadmiocianuro potassico si forma anche trattando un sale di cadmio con cianuro potassico; prende origine dapprima il cianuro di cadmio $Cd\,Cy_2$ bianco:

$$Cd'' + 2\,Cy' = Cd\,Cy_2$$

che si scioglie in eccesso di reattivo:

$$Cd\,Cy_2 + 2\,Cy' = Cd\,Cy_4''$$

4. **Solfocianato ammonico potassico K Cy S.** — Non precipita, a differenza del rame, il ione cadmio, anche in presenza di acido solforoso.

La reazione principalmente utilizzata nella ricerca qualitativa del cadmio è la precipitazione con l'acido solfidrico.

VI.

Bismuto.

Simbolo: Bi. Peso atomico: 208.

Costituisce un metallo dal color bianco lievemente rossastro, con debole lucentezza metallica; poco duro, fragile, fonde a 268°, volatilizza a 1400° C. Si scioglie con grande facilità nell'acido nitrico concentrato, anche freddo:

$$Bi + 4\,HNO_3 = Bi\,(NO_3)_3 + NO + 2\,H_2O$$

l'acido cloridrico concentrato lo attacca molto lentamente; l'acido solforico forma a caldo solfato di bismuto con sviluppo di anidride solforosa.

I sali di bismuto sono quasi tutti incolori, insolubili in una grande quantità di acqua, la quale li idrolizza formando dei sali basici insolubili; così dal cloruro di bismuto si ottiene l'ossicloruro di bismuto Bi OCl, bianco, polveroso:

$$Bi\,Cl_3 + H_2O \rightleftarrows Bi\,OCl + 2\,H\,Cl$$

solubile in eccesso di acido cloridrico. Con il nitrato di bismuto si formano parecchi sali basici, tra cui quello proveniente dalla reazione seguente:

$$Bi\,(NO_3)_3 + H_2O + \rightleftarrows 2\,HNO_3 + Bi\,O.\,NO_3$$

La miscela di questi nitrati basici costituisce il *magistero di bismuto* delle farmacie.

Tutti i sali basici formatisi per idrolisi contengono il ione Bi O· detto *bismutile* e si sciolgono negli acidi rigenerando i sali normali corrispondenti. A causa della minor solubilità negli acidi dell'ossicloruro rispetto al nitrato basico di bismuto, una soluzione di nitrato di bismuto, molto acida per

presenza di acido nitrico, può con l'acido cloridrico diluito precipitare l'ossicloruro in piccole lamelle, che però sparisce per ulteriore aggiunta di acido cloridrico.

1. **Acido solfidrico H_2S e solfuri solubili.** — In soluzione poco acida precipitano il solfuro di bismuto $Bi_2 S_3$ colorato in bruno, quasi nero:

$$2\,Bi^{\cdots} + 3\,S'' = Bi_2 S_3$$

insolubile nei solfuri alcalini, nel cianuro di potassio e negli acidi diluiti e freddi; facilmente solubile nell'acido nitrico diluito e bollente:

$$Bi_2 S_3 + 8(H^{\cdot} + NO_3') = 2(Bi^{\cdots} + 3NO_3') + 2NO + 4H_2 O + 3S$$

Anche l'acido cloridrico concentrato e bollente lo scioglie trasformandolo in cloruro.

2. **Idrati di potassio KOH e sodio Na OH.** — Precipitano l'idrato di bismuto $Bi\,(OH)_3$ bianco, insolubile in eccesso di reattivo; per ebollizione perde acqua e si trasforma nell'idrato di bismutile giallo:

$$Bi\,(OH)_3 = H_2 O + Bi\,O.\,OH$$

I due idrati si sciolgono con facilità negli acidi.

3. **Idrato ammonico NH_4 OH.** — Precipita dei sali basici di composizione variabile a seconda della concentrazione del reattivo e della temperatura; i sali basici sono insolubili in eccesso di reattivo, ma si sciolgono facilmente negli acidi.

4. **Cloruro stannoso $Sn\,Cl_2$.** — I sali di bismuto vengono ridotti anche a freddo in bismuto metallico dal cloruro stannoso in soluzione alcalina, cioè dagli stanniti alcalini (vedi pag. 37). Il reattivo si prepara aggiungendo al cloruro stannoso tanto idrato di sodio da sciogliere l'idrato stannoso precipitato dalle prime porzioni dell'idrato alcalino; lo stannito-ione formatosi passa allo stato di ione stannato, riducendo l'idrato di bismuto separato dall'eccesso di idrato sodico contenuto nel reattivo:

$$2\,Bi\,(OH)_3 + 3\,Sn\,O^{2''} = 2\,Bi + 3\,Sn\,O^{3''} + 3\,H_2 O$$

Si ottiene immediatamente un precipitato nero e se il bismuto è in piccola quantità una colorazione nera. La reazione è caratteristica e molto sensibile. Si deve operare a freddo per evitare la separazione di stagno metallico allo stato di polvere nera.

La precipitazione con l'acido solfidrico e la riduzione con lo stannito sodico sono le reazioni più usate per la ricerca del bismutoione.

VII.

Arsenico.

Simbolo: As. Peso atomico: 74,96.

Allo stato amorfo, l'arsenico si presenta in masse nere, con splendore vitreo; l'arsenico cristallino ha invece color grigio acciaio, una viva lucentezza ed è fragile. All'aria umida si ossida lentamente e per riscaldamento sublima manifestando un odore agliaceo molto caratteristico. Insolubile nell'acido cloridrico e nel solforico diluito, si scioglie nell'acido nitrico diluito formando acido arsenioso:

$$As_2 + 2\,H\,NO_3 + 2\,H_2\,O = 2\,H_3\,As\,O_3 + 2\,N\,O$$

Con acido nitrico concentrato, oppure con acqua regia, si ottiene acido arsenico:

$$3\,As_2 + 10\,H\,NO_3 + 4\,H_2\,O = 6\,H_3\,As\,O_4 + 10\,NO$$

Tutti i composti di arsenico in soluzione acida sono ridotti dall'idrogeno nascente allo stato di idrogeno arsenicale:

$$H_3\,As\,O_3 + 3\,H_2 = As\,H_3 + 3\,H_2\,O$$

L'idrogeno arsenicale è un gas incoloro, molto velenoso, che, per passaggio in un tubo di vetro riscaldato al rosso, si decompone nei suoi elementi e l'arsenico si depone sulle pareti fredde del tubo di vetro, formando delle macchie nere lucenti, che volatilizzano facilmente per riscaldamento, senza fondere e sono solubili nell'ipoclorito sodico. Questa reazione, ideata dal Marsh, è molto sensibile, permettendo di ricono-

scere anche mmgr. 0,00025 di arsenico. Essa si effettua nel seguente modo: in un recipiente della capacità di 100-150 cc. si pongono da 6 a 8 gr. di zinco metallico (*), 20 cc. di acido solforico diluito (1 vol. di acido solforico della densità di 1,82 diluito in 7 volumi di acqua) e il liquido in cui si deve ri-

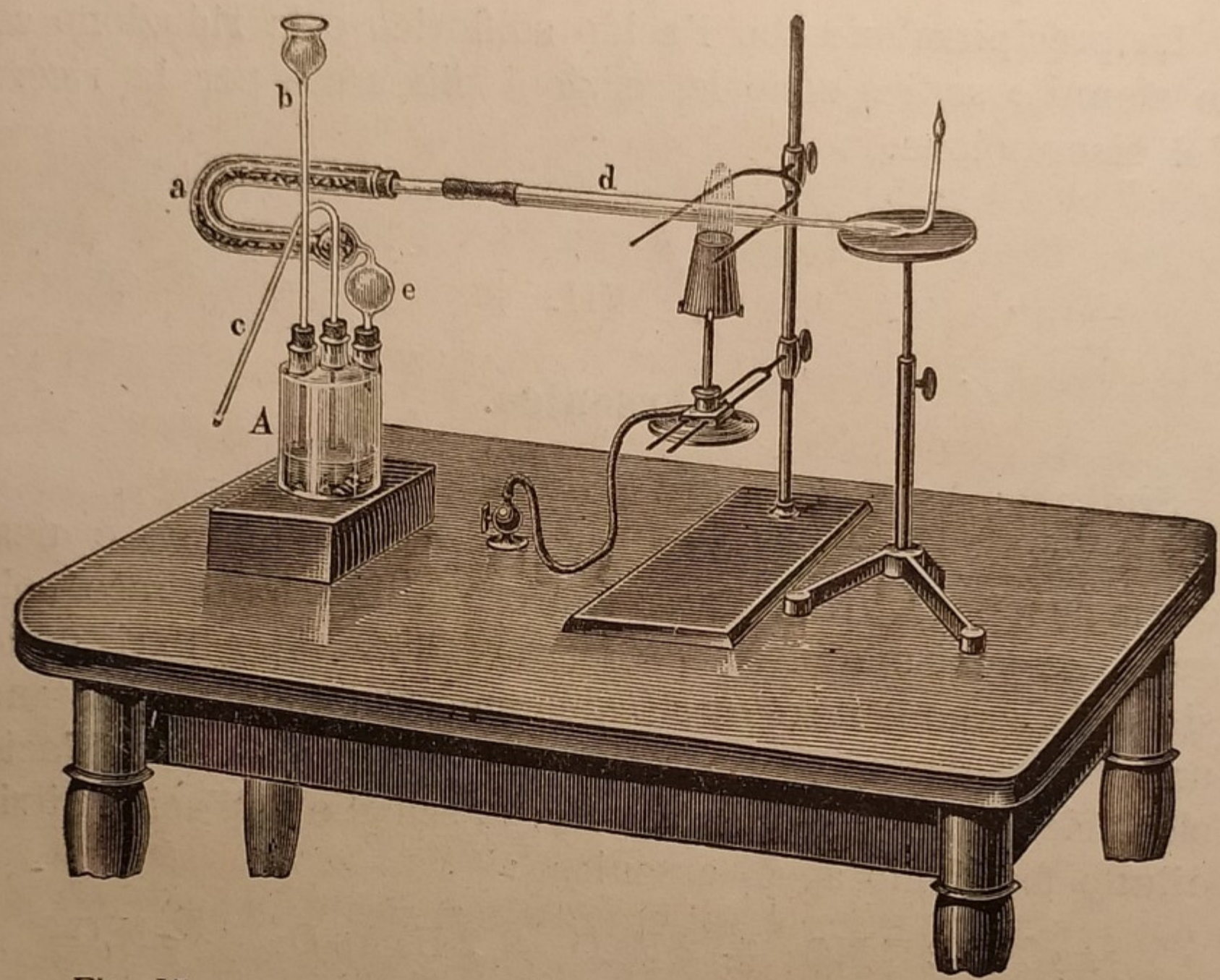


Fig. 15. — Apparecchio del Marsh per la ricerca dell'arsenico.

In *A* si pone la sostanza in cui si cerca l'arsenico e dello zinco metallico e vi si fa cadere sopra, per il tubo *b*, dell'acido solforico. L'idrogeno arsenicale che si forma, si essica in *a* e passa nel tubo *d*, riscaldato in un punto. L'arsenico metallico si depone poco lontano.

cercare l'arsenico. Il gas che si sviluppa viene essiccato con cloruro di calcio e poscia condotto in tubo di vetro riscaldato fortemente. Quando tutta l'aria è eliminata dall'apparecchio, si accende l'idrogeno che sfugge dal tubo e, dopo un certo tempo, si osserva se si sono prodotte le macchie nere carat-

(*) Si deve operare con zinco e acido solforico molto puri, esenti da arsenico ed è bene controllarne la purezza con una prova in bianco. Alcuni usano, per rendere più regolare lo sviluppo di idrogeno, dello zinco contenente delle traccie di rame.

teristiche. Si può anche, invece di scaldare il tubo di vetro, accendere il gas che si sviluppa dall'apparecchio e raffreddare la fiamma con un piatto di porcellana, sul quale si formeranno le macchie nere d'arsenico.

Si può ancora riconoscere la presenza di arsenico in una sostanza con la seguente reazione di Gutzeit: in un tubo di assaggio si pone una piccola quantità della sostanza da analizzare e vi si introduce dello zinco e dell'acido solforico puri; nella parte superiore del tubo si pone un batuffolo di cotone, che fa da filtro, e si espone all'estremità aperta un pezzo di carta da filtro imbevuta di una soluzione concentrata di nitrato d'argento. L'idrogeno arsenicale sviluppato colora la cartina dapprima in giallo per formazione di un sale doppio:

$$As H_3 + 6 Ag NO_3 = As Ag_3 . 3 Ag NO_3 + 3 HNO_3$$

e poi in nero per l'argento messo in libertà:

$$As Ag_3 . 3 Ag NO_3 + 3 H_2 O = H_3 As O_3 + 3 HNO_3 + 6 Ag$$

Si può anche far gorgogliare l'idrogeno arsenicale in una soluzione concentrata di nitrato d'argento.

Allorchè si tratta un composto d'arsenico con una lamina di rame, in presenza di acido cloridrico, l'arsenico si depone e forma sul rame delle macchie grigie dovute ad arseniuro di rame $Cu_5 As_2$. In soluzione concentrata il deposito avviene già a freddo, nelle soluzioni diluite è necessario riscaldare. Questo saggio, dovuto al Reinsch, non è così sensibile e caratteristico come i precedenti. Per assicurarsi che il deposito è dovuto ad arsenico, si deve riscaldare la lamina asciutta in un tubo d'assaggio secco: l'arsenico volatilizza e forma un sublimato bianco di anidride arseniosa. Oppure si riduce l'arseniuro di rame in una corrente di idrogeno e si ricerca l'idrogeno arsenicale come sopra si è detto.

A. Composti dell'acido arsenioso.

L'anidride arseniosa $As_2 O_3$ si presenta in masse incolore o bianche secondo che è amorfa o cristallina. In quest'ultimo stato è pochissimo solubile nell'acqua, ma si scioglie facilmente a caldo nell'acido cloridrico, separandosi per raffred-

damento. Negli alcali è assai solubile e forma gli arseniti corrispondenti, cioè i sali dell'acido arsenioso $H_3 As O_3$:

$$As_2 O_3 + 6 KOH = 2 K_3 As O_3 + 3 H_2 O$$

il quale non si conosce allo stato libero, ma si suppone esistere nella soluzione acidificata di un arsenito.

Gli arseniti alcalini sono solubili nell'acqua; gli altri si sciolgono nell'acido cloridrico e nel nitrico.

1. **Acido solfidrico $H_2 S$.** — Nelle soluzioni acide degli arseniti l'acido solfidrico precipita il trisolfuro di arsenico $As_2 S_3$, in masse amorfe dal color giallo vivo:

$$2 (3 H^{\cdot} + As O_3''') + 3 H_2 S = As_2 S_3 + 6 H_2 O$$

Il trisolfuro d'arsenico è insolubile nell'acido cloridrico, ma si scioglie a caldo nell'acido nitrico concentrato, che lo ossida in acido arsenico:

$$3 As_2 S_3 + 10 HNO_3 + 4 H_2O = 6 H_3 As O_4 + 10 NO + 9 S$$

e con un eccesso di acido nitrico anche lo zolfo viene ossidato in acido solforico. Si scioglie con grande facilità negli idrati, carbonati e solfuri alcalini; con questi ultimi composti si ottengono i solfosali corrispondenti, poichè il trisolfuro d'arsenico funziona da *solfoanidride* (*). Così con il solfuro di ammonio si ottiene il solfoarsenito ammonico:

(*) Esiste una spiccata analogia fra le anidridi di alcuni elementi e i loro solfuri, nei quali si riscontra un carattere nettamente acido. Infatti, mentre le anidridi reagiscono con gli ossidi alcalini per formare i sali corrispondenti, così come dall'anidride arseniosa e da ossido di sodio si ottiene arsenito sodico: $As_2 O_3 + 3 Na_2 O = 2 Na_3 As O_3$, trattando un solfuro con un solfuro alcalino risultano dei *solfosali*, cioè dei composti analoghi ai sali ossigenati (*ossisali*), ma contenenti zolfo al posto dell'ossigeno. Ad es. dal solfuro d'arsenico e solfuro sodico si ottiene il solfoarsenito sodico:

$$As_2 S_3 + 3 Na_2 S = 2 Na_3 As S_3$$

Si denominano perciò *solfoanidridi* i solfuri che reagendo con i solfuri alcalini dànno solfosali solubili; essi sono principalmente i solfuri di arsenico, antimonio, oro, platino, carbonio, il solfuro stannico, ecc. I solfosali si decompongono per azione di un acido, perchè il solfoacido messo in libertà si altera immediatamente rigenerando la solfoanidride; dall'acido solfoarsenioso $H_3 As S_3$ si ottiene il trisolfuro d'arsenico: $2 H_3 As S_3 = 3 H_2 S + As_2 S_3$, nello stesso modo che dall'ossiacido risulta l'anidride corrispondente.

$$3\,(NH_4)_2\,S + As_2\,S_3 = 2\,(NH_4)_3\,As\,S_3$$

decomposto dagli acidi, che rimettono in libertà il trisolfuro:

$$2\,(NH_4)_3\,As\,S_3 + 6\,HCl = 6\,NH_4\,Cl + 3\,H_2\,S + As_2\,S_3$$

Nella soluzione alcalina degli arseniti non si ottiene con l'acido solfidrico alcun precipitato, poichè si forma il solfoarsenito alcalino solubile; da arsenito potassico risulta ad es:

$$K_3\,As\,O_3 + 3\,H_2\,S = K_3\,As\,S_3 + 3\,H_2\,O$$

da cui gli acidi precipitano il trisolfuro giallo.

La precipitazione dell'arsenico dalle sue soluzioni allo stato di trisolfuro richiede quindi di operare in ambiente nettamente acido, per impedire la formazione dei solfosali.

2. **Nitrato di argento $Ag\,NO_3$.** — Nelle soluzioni neutre degli arseniti il nitrato d'argento dà un precipitato giallo di arsenito argentico:

$$As\,O_3''' + 3\,Ag^{\cdot} = Ag_3\,As\,O_3$$

solubile nell'acido nitrico rigenerando acido arsenioso e nell'idrato ammonico per formazione di ioni complessi.

3. **Solfato di rame $Cu\,SO_4$.** — In una soluzione nettamente alcalina (per presenza ad es. di un eccesso di idrato sodico) l'aggiunta di una piccola quantità di soluzione diluita di solfato di rame, provoca la separazione dell'arsenito di rame (verde di Scheele) dal colore verde giallastro e corrispondente alla formola $Cu\,H\,As\,O_3$. Il precipitato si scioglie nell'eccesso di alcali con colorazione azzurra e da questa soluzione, per riscaldamento, si separa l'ossido rameoso $Cu_2\,O$ dal color rosso, mentre si forma l'arseniato alcalino:

$$\text{I)}\quad Cu\,H\,As\,O_3 + 3\,KOH = Cu\,(OH)_2 + K_3\,As\,O_3 + H_2\,O$$

$$\text{II)}\quad 2\,Cu\,(OH)_2 + K_3\,As\,O_3 = Cu_2\,O + K_3\,As\,O_4 + 2\,H_2\,O$$

4. **Cloruro stannoso $Sn\,Cl_2$.** — Se ad una soluzione di un composto di arsenico, addizionata di un eccesso di acido cloridrico concentrato, si aggiunge qualche goccia di cloruro stannoso, si ottiene un precipitato nero di arsenico metallico, la cui separazione è accelerata dal calore. Questa reazione

si spiega con l'ammettere la riduzione del tricloruro d'arsenico formatosi per azione dell'acido cloridrico concentrato:

$$2\,As^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,Sn^{\cdot\cdot} = 2\,As + 3\,Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$$

Infatti l'acido arsenioso, in assenza di acido cloridrico non dà la reazione.

B. Composti dell'acido arsenico.

L'anidride arsenica $As_2\,O_5$ costituisce una sostanza bianca, talvolta d'apparenza vitrea, che si scioglie nell'acqua formando l'acido arsenico normale $H_3\,As\,O_4$. Gli arseniati dei metalli alcalini sono solubili nell'acqua; gli altri si sciolgono con facilità negli acidi.

1. **Acido solfidrico $H_2\,S$.** — In soluzione nettamente acida l'acido solfidrico riduce dapprima l'acido arsenico in acido arsenioso liberando dello zolfo:

$$H_3\,As\,O_4 + H_2\,S = H_3\,As\,O_3 + H_2\,O + S$$

Continuando l'azione dell'acido solfidrico, precipita il trisolfuro d'arsenico giallo $As_2\,S_3$.

La riduzione dell'acido arsenico avviene lentamente alla temperatura ordinaria; è facilitata da un moderato riscaldamento a 70°-80° C. o dall'azione di riduttori, come l'anidride solforosa. Per i caratteri del trisolfuro d'arsenico, vedi pag. 94, n. 1.

In una soluzione di un arseniato contenente una grande quantità di acido cloridrico, nella quale l'arsenico si trova quindi allo stato di pentacloruro, l'acido solfidrico precipita l'arsenico come pentasolfuro $As_2\,S_5$, pure colorato in giallo. Questo composto si forma anche quando si scioglie il trisolfuro d'arsenico nei polisolfuri alcalini e si decompone il solfosale ottenuto con un acido. In questo caso il trisolfuro sciogliendosi ad es. nel solfuro d'ammonio giallo, che contiene dello zolfo in eccesso, dà origine al solfoarseniato di ammonio:

$$As_2\,S_3 + 3\,(NH_4)_2\,S + S_2 = 2\,(NH_4)_3\,As\,S_4$$

da cui l'acido cloridrico mette in libertà l'acido solfoarsenico

$H_3 As S_4$ tosto decomposto in pentasolfuro d'arsenico e acido solfidrico:

$$2 (NH_4)_3 As S_4 + 6 H Cl = As_2 S_5 + 3 H_2S + 6 NH_4 Cl$$

Anche il pentasolfuro d'arsenico è una solfoanidride, sciogliendosi nei solfuri alcalini per formare i solfoarseniati corrispondenti:

$$As_2 S_5 + 3 (NH_4)_2 S = 2 (NH_4)_3 As S_4$$

Il pentasolfuro d'arsenico non si scioglie nell'acido cloridrico, ma bensì nel nitrico concentrato e bollente, trasformandosi in acido arsenico.

In soluzione alcalina l'acido solfidrico, e così pure i solfuri alcalini, non provocano alcun precipitato, perchè si forma il solfoarseniato solubile:

$$K_3 As O_4 + 4 H_2S = K_3 As S_4 + 4 H_2O$$

che gli acidi decompongono mettendo in libertà il pentasolfuro insolubile.

2. **Nitrato di argento $Ag NO_3$.** Nelle soluzioni neutre di un arseniato, il nitrato d'argento precipita l'arseniato d'argento $Ag_3 As O_4$, dal color rosso bruno:

$$3 Ag^{\cdot} + As O_4''' = Ag_3 As O_4$$

solubile negli acidi, nel nitrato ammonico. L'aggiunta di acetato ammonico favorisce la reazione.

3. **Solfato di rame $Cu SO_4$.** — Precipita in soluzione alcalina l'arseniato di rame $Cu_3 (As O_4)_2$ colorato in azzurro verdastro; per aggiunta di idrato sodico il precipitato prende una bella colorazione azzurra pallida, senza sciogliersi. Per riscaldamento non si forma ossido rameoso. (Questa reazione serve a distinguere l'acido arsenico dall'arsenioso, vedi p. 95 n° 3).

4. **Cloruro di magnesio $Mg Cl_2$.** — In presenza di cloruro ammonico e di idrato d'ammonio fornisce con le soluzioni degli arseniati un precipitato bianco, cristallino di arseniato magnesico-ammonico:

$$K_3 As O_4 + Mg Cl_2 + NH_4 Cl = Mg (NH_4) As O_4 + 3 K Cl$$

solubile negli acidi. La precipitazione avviene lentamente nelle soluzioni diluite, ma è quantitativa.

Il precipitato sciolto in una goccia di acido nitrico, reagisce con il nitrato di argento dando l'arseniato d'argento rosso-bruno; si deve aggiungere una goccia di nitrato di argento e poi toccare con un agitatore intriso nell'idrato ammonico. Le soluzioni diluite degli arseniti non precipitano col cloruro di magnesio.

5. **Molibdato ammonico** $(NH_4)_6$ **Mo**$_7$ **O**$_{24}$. — Il molibdato ammonico in soluzione nitrica e in forte eccesso dà a freddo un liquido limpido, colorato in giallo; riscaldando si produce un precipitato giallo cristallino di arsenomolibdato ammonico $(NH_4)_3$ As O_4. 12 Mo O_3, solubile nell'idrato ammonico e insolubile nell'acido nitrico. Per riposo il precipitato si raccoglie sul fondo del recipiente, ma il liquido soprastante rimane sempre giallo.

Le reazioni più sensibili per la ricerca dell'arsenico sono quelle che si basano sulla formazione dell'idrogeno arsenicale; nell'analisi qualitativa si ricorre anche alla precipitazione con acido solfidrico e alla formazione dell'arsenito e dell'arseniato di argento.

VIII.

Antimonio.

Simbolo: Sb. Peso atomico: 120,2.

L'antimonio si presenta come un metallo bianco argenteo, fragile, fusibile a 630°; brucia all'aria con fiamma azzurrognola dando fumi bianchi di triossido di antimonio Sb_2 O_3. È insolubile nell'acido cloridrico; l'acido solforico conc. e bollente lo intacca debolmente. L'acido nitrico conc. lo decompone trasformandolo in triossido d'antimonio Sb_2 O_3 e in anidride antimonica Sb_2 O_5, che per la loro insolubilità si separano allo stato solido. Il solvente dell'antimonio è l'acqua regia, che, a seconda della concentrazione e della temperatura, lo trasforma in tricloruro Sb Cl_3 o in pentacloruro Sb Cl_5.

I composti dell'antimonio sono ridotti in soluzione acida dall'idrogeno nascente, liberando antimonio allo stato di polvere nera e formando contemporaneamente idrogeno antimoniato $Sb\,H_3$:

$$3\,Sb\,Cl_3 + 6\,H_2 = Sb\,H_3 + Sb_2 + 9\,HCl$$

Se la riduzione si effettua sopra una lamina di platino, ponendo su questa qualche goccia della soluzione del composto di antimonio acidulata con acido cloridrico e toccando con un bastoncino di zinco o di stagno, si produce sul platino delle macchie nere, aderenti di antimonio metallico, solubili nell'acido nitrico (*).

L'idrogeno antimoniato è molto simile all'idrogeno arsenicale: riscaldato nell'apparecchio di Marsh (vedi a pag. 92) fornisce delle macchie nere di antimonio, che si differenziano da quelle di arsenico perchè fondono per riscaldamento e non si sciolgono nell'ipoclorito di sodio. L'idrogeno antimoniato brucia con fiamma colorata in verde pallido, formando acqua e triossido di antimonio; se la fiamma viene raffreddata con un piatto di porcellana, si depone su questo l'antimonio formando delle macchie nere di antimonio metallico.

L'idrogeno antimoniato, fatto gorgogliare in una soluzione neutra di nitrato d'argento, produce un precipitato nero di antimoniuro d'argento:

$$Sb\,H_3 + 3\,Ag\,NO_3 = Ag_3\,Sb + 3\,HNO_3$$

A. Composti antimoniosi.

Il triossido d'antimonio $Sb_2\,O_3$ o anidride antimoniosa è una polvere bianca, insolubile nell'acqua, ma solubile nell'acido cloridrico formando il tricloruro d'antimonio $Sb\,Cl_3$ e negli idrati alcalini formando i metantimoniti corrispondenti:

$$Sb_2\,O_3 + 2\,OH' = 2\,Sb\,O_2' + H_2\,O$$

cioè i sali dell'acido metantimonioso $H\,Sb\,O_2$. L'acido antimonioso normale $H_3\,Sb\,O_3$ non è ben conosciuto, possiede

(*) È raccomandabile far uso di stagno per precipitare l'antimonio, perchè lo zinco precipita anche lo stagno, formando delle macchie grigioscure, alquanto simili a quelle di antimonio, ma non aderenti al platino.

carattere basico, perchè si scioglie negli acidi formando dei sali, e lo si considerà piuttosto come idrato antimonioso $Sb(OH)_3$. Lo stesso carattere basico si riscontra pure nell'acido metantimonioso, il quale è considerato come l'idrato del gruppo Sb O, denominato *antimonile*, e lo si chiama in conseguenza idrato di antimonile SbO. OH (*)

I sali dell'antimonio trivalente non si sciolgono in molta acqua, poichè questa li idrolizza, separando dei sali basici insolubili; così il tricloruro $SbCl_3$ fornisce una miscela di diversi ossicloruri costituenti la *polvere angelica di Algarotto*, il cui costituente principale è in certe condizioni il cloruro d'antimonio SbOCl. La formazione di questo composto può rappresentarsi con l'equazione riversibile seguente:

$$SbCl_3 + H_2O \rightleftarrows SbOCl + 2\,HCl$$

o più semplicemente

$$Sb^{\cdots} + H_2O \rightleftarrows SbO' + 2\,H^{\cdot}$$

Tutti questi composti basici sono solubili negli acidi, e quindi i sali dell'antimonio non possono dare soluzioni limpide se non in presenza di un eccesso di idrogenioni. I sali degli acidi organici e del radicale antimonile, ad es. il tartrato d'antimonile $(SbO)_2C_4H_4O_6$, si sciolgono nell'acqua senza idrolizzarsi; la soluzione contiene dei cationi di antimonio $Sb^{\cdots}$ perchè con acido solfidrico precipita il trisolfuro.

(*) L'antimonio possiede contemporaneamente un carattere acido e basico; il carattere basico è più accentuato nei composti antimoniosi, poichè l'idrato $Sb(OH)_3$ può dare origine all'anione antimonito SbO_3''' secondo lo schema:

$$Sb(OH)_3 \rightleftarrows 3\,H^{\cdot} + SbO_3'''$$

o anche ai cationi di antimonio $Sb^{\cdots}$ come risulta dall'equazione:

$$Sb(OH)_3 \rightleftarrows Sb^{\cdots} + 3\,OH'$$

Se vi è presenza di un eccesso di idrogenioni nella soluzione del composto dell'antimonio avviene la seconda reazione e si liberano quindi dei cationi $Sb^{\cdots}$, in presenza di un eccesso di ossidrilioni si liberano gli anioni SbO_3''' come è indicato dalla prima equazione.

In modo analogo si spiega la presenza di ioni $As^{\cdots}$, AsO_3''', $As^{\cdot\cdot\cdot}$, AsO_4''' nelle soluzioni dei composti arsenicali.

1. **Acido solfidrico H_2S.** — Nelle soluzioni leggermente acide precipita il trisolfuro d'antimonio Sb_2S_3 allo stato di polvere amorfa rosso aranciata:

$$2\,Sb^{\cdots} + 3\,H_2S \rightleftarrows Sb_2S_3 + 3\,H^{\cdot}$$

Come l'equazione riversibile indica, il trisolfuro d'antimonio è solubile negli acidi, specialmente nel cloridrico concentrato e caldo. Nelle soluzioni molto acide dei composti antimoniosi l'acido solfidrico non produce quindi una precipitazione completa se non con un grande eccesso di reattivo; giova in tal caso diluire fortemente la soluzione.

Il trisolfuro d'antimonio funziona da solfoanidride; si scioglie quindi nei solfuri alcalini con formazione dei solfoantimoniti corrispondenti:

$$Sb_2S_3 + 3\,S'' = 2\,SbS_3'''$$

Nei polisolfuri alcalini, ad es. il solfuro d'ammonio giallo, si scioglie anche a freddo formando i solfoantimoniati solubili:

$$Sb_2S_3 + 3\,S'' + 2\,\mathbf{S} = 2\,SbS_4'''$$

Dalle soluzioni dei solfosali il trisolfuro di antimonio riprecipita per addizione di acidi:

$$2\,SbS_3''' + 6\,H^{\cdot} = Sb_2S_3 + 3\,H_2S$$

L'acido solfidrico nelle soluzioni alcaline dei sali antimoniosi o i solfuri alcalini precipitano pure il trisolfuro d'antimonio, ma il precipitato sparisce per ulteriore azione del reattivo formandosi il solfosale solubile:

$$K_3SbO_3 + 3\,H_2S = K_3SbS_3 + 3\,H_2O$$

decomposto dagli acidi che liberano il trisolfuro.

2. **Idrati di potassio KOH, sodio NaOH e ammonio NH_4OH.** — Provocano la precipitazione dell'idrato di antimonile:

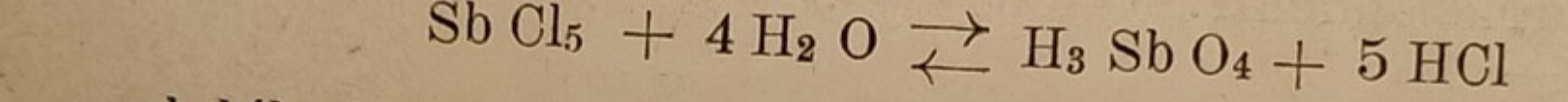
$$Sb^{\cdots} + 3\,OH' = SbO.OH + H_2O$$

insolubile nell'idrato ammonico, ma solubile negli idrati di potassio e sodio formando i metaantimoniti corrispondenti.

B. Composti antimonici.

L'anidride antimonica $Sb_2 O_5$ è una polvere gialla che si ottiene riscaldando l'acido antimonico $H_3 Sb O_4$ preparato per ossidazione dell'antimonio con acido nitrico; si scioglie nell'acido cloridrico formando il pentacloruro d'antimonio $Sb Cl_5$. A questa anidride corrispondono i tre acidi seguenti: ortoantimonico $H_3 Sb O_4$, metantimonico $HSb O_3$ e piroantimonico $H_4 Sb_2 O_7$, i cui sali meglio conosciuti sono quelli degli acidi meta e piroantimonico.

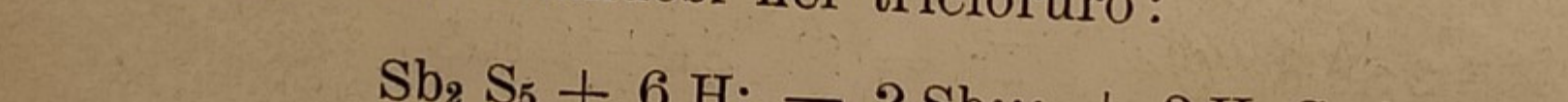
Tutti gli antimoniati sono idrolizzati dall'acqua, che decompone pure il pentacloruro di antimonio formando acido antimonico:



$$Sb Cl_5 + 4 H_2 O \rightleftarrows H_3 Sb O_4 + 5 HCl$$

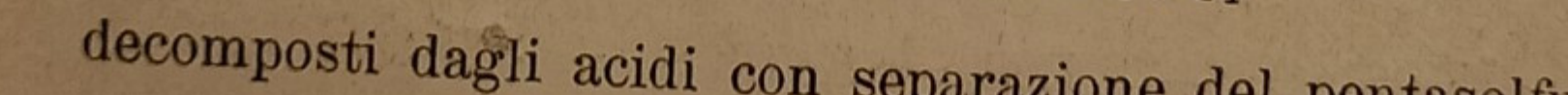
solubile in eccesso di acido cloridrico e nell'acido tartarico. Anche per questi composti l'idrolisi è impedita dalla presenza di acido tartarico.

1. **Acido solfidrico $H_2 S$.** — Nelle soluzioni poco acide precipita il pentasolfuro d'antimonio $Sb_2 S_5$ allo stato di polvere amorfa rosso-ranciata, solubile nell'acido cloridrico conc. e caldo trasformandosi nel tricloruro:



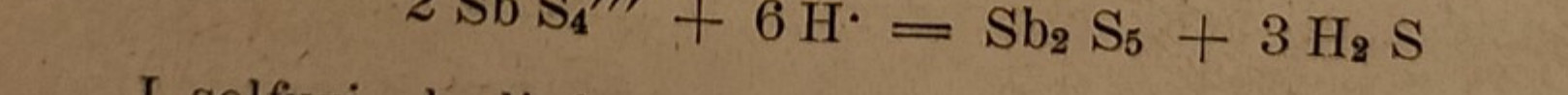
$$Sb_2 S_5 + 6 H^{\cdot} = 2 Sb^{\cdots} + 3 H_2 S + S_2$$

Il pentasolfuro di antimonio si scioglie nei solfuri alcalini per formare i solfoantimoniati:



$$Sb_2 S_5 + 3 S'' = 2 Sb S_4'''$$

decomposti dagli acidi con separazione del pentasolfuro:



$$2 Sb S_4''' + 6 H^{\cdot} = Sb_2 S_5 + 3 H_2 S$$

I solfuri alcalini o l'acido solfidrico fatto reagire sopra le soluzioni alcaline dei sali antimonici, non provocano la precipitazione del pentasolfuro, perchè questo si scioglie in eccesso di reattivo formando i solfosali corrispondenti.

Ioduro potassico KI. — A differenza dei composti antimoniosi, una soluzione acida (per acido cloridrico) di un com-

posto antimonico, addizionata di ioduro potassico, libera iodo e il liquido si colora in bruno rossastro:

$$Sb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\,I' = Sb^{\cdot\cdot\cdot} + I_2$$

Agitando il liquido con un po' di solfuro di carbonio, il iodo vien disciolto in questo solvente con colorazione violetta.

Le reazioni più utilizzate nell'analisi qualitativa sono: la riduzione su lamina di platino con stagno metallico e la precipitazione con acido solfidrico.

IX.

Stagno.

Simbolo: Sn. Peso atomico: 119.

Lo stagno è un metallo bianco argenteo, duttile e malleabile alla temperatura ordinaria; fragile a temperature vicine al suo punto di fusione, eguale a 233°. Poco attaccato dagli acidi diluiti, lo stagno si scioglie nell'acido cloridrico concentrato con sviluppo d'idrogeno e formazione di cloruro stannoso $Sn\,Cl_2$. In presenza di platino la soluzione si effettua anche a bassa temperatura. L'acido nitrico concentrato lo ossida trasformandolo in acido metastannico:

$$Sn + 4\,HNO_3 = H_2\,Sn\,O_3 + 4\,NO_2 + H_2O$$

mentre l'acido nitrico diluito e freddo lo intacca lentamente producendo nitrato stannoso e nitrato ammonico:

$$4\,Sn + 10\,HNO_3 = 4\,Sn\,(NO_3)_2 + NH_4\,NO_3 + 3\,H_2O$$

La formazione del nitrato ammonico è dovuta all'idrogeno liberato in una prima fase:

$$4\,Sn + 8\,HNO_3 = 4\,Sn\,(NO_3)_2 + 4\,H_2$$

che riduce l'acido nitrico in ammoniaca:

$$HNO_3 + 4\,H_2 = 3\,H_2O + NH_3$$

e l'ammoniaca addiziona una molecola di acido nitrico dando origine al nitrato d'ammonio.

L'acqua regia scioglie facilmente lo stagno formando cloruro stannico:

$$3\,Sn + 4\,HNO_3 + 12\,HCl = 3\,SnCl_4 + 4\,NO + 8\,H_2O$$

e l'acido solforico concentrato e caldo lo trasforma in solfato stannoso con sviluppo di anidride solforosa.

Forma due serie di sali: quelli *stannosi* in cui è bivalente e quelli *stannici*, nei quali funziona da tetravalente. Dalle soluzioni cloridriche dei suoi sali, sia bivalenti che tetravalenti, lo stagno metallico è separato dallo zinco allo stato di pagliette spugnose grigie; su lamina di platino, con soluzioni alquanto diluite, non si ottiene alcun deposito nero aderente, a differenza dell'antimonio (vedi pag. 99).

A) Composti stannosi.

I composti dello stagno bivalente sono di solito incolori e insolubili nell'acqua; il cloruro stannoso $SnCl_2$ si scioglie pochissimo nell'acqua, con la quale forma l'ossicloruro insolubile:

$$SnCl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + SnOHCl$$

che però si scioglie nell'acido cloridrico. La soluzione limpida si altera all'aria con formazione di sali basici e di cloruro stannico; per conservarla giova tenerla a contatto con qualche frammento di stagno metallico e in presenza di acido cloridrico: lo stagno riduce il cloruro stannico nel corrispondente sale stannoso, mentre l'acido cloridrico impedisce la formazione dei sali basici.

I composti stannosi hanno forte tendenza a passare allo stato di composti stannici e agiscono quindi da riduttori energici, specie il cloruro stannoso.

1. **Acido solfidrico H_2S.** — Nelle soluzioni poco acide l'acido solfidrico precipita il solfuro stannoso SnS bruno, solubile nell'acido cloridrico sopratutto a caldo; ne deriva che una soluzione molto acida di cloruro stannoso non precipita con acido solfidrico se non dopo diluizione. Non si scioglie nei solfuri alcalini ordinari, ma bensì nei polisolfuri formando i solfostannati corrispondenti:

$$SnS + S'' + \mathbf{s} = SnS_3''$$

da cui gli acidi separano il solfuro stannico:

$$Sn\,S_3'' + 2\,H^{\cdot} = Sn\,S_2 + H_2\,S$$

Il solfuro ammonico e l'acido solfidrico in soluzione alcalina producono pure un precipitato di solfuro stannoso; se il solfuro d'ammonio contiene zolfo in eccesso il precipitato finisce per disciogliersi.

2. **Idrati di potassio KOH, di sodio Na OH e di ammonio NH_4 OH**. — Precipitano l'idrato stannoso $Sn\,(OH)_2$ allo stato di massa gelatinosa bianca, insolubile nell'idrato ammonico, ma facilmente solubile in un eccesso di idrato potassico o sodico con formazione del ione stannito:

$$Sn\,(OH)_2 + 2\,OH' = Sn\,O_2'' + 2\,H_2\,O$$

L'idrato stannoso è pure solubile negli acidi e si comporta quindi come un acido debole e come una base, cioè la sua dissociazione può condurre al ione stannoso:

$$Sn\,(OH)_2 \rightleftarrows Sn^{\cdot\cdot} + 2\,OH'$$

oppure allo stannitoione:

$$Sn\,(OH)_2 \rightleftarrows Sn\,O_2'' + 2\,H^{\cdot}$$

Il ione stannito tende a passare allo stato di ione metastannato e agisce quindi da riducente energico:

$$Sn\,O_2'' + O \rightleftarrows Sn\,O_3''$$

I sali di bismuto sono ridotti in bismuto metallico nero (vedi pag. 90, n. 4).

3. **Cloruro mercurico Hg Cl_2**. — Aggiunto in eccesso fornisce nelle soluzioni dei sali stannosi un precipitato bianco di cloruro mercuroso:

$$Sn^{\cdot\cdot} + 2\,(Hg^{\cdot\cdot} + 2\,Cl') = Sn^{::} + 2\,Hg\,Cl + 2\,Cl'$$

se il sale stannoso è in eccesso il precipitato è grigio per presenza di mercurio metallico:

$$Sn^{\cdot\cdot} + (Hg^{\cdot\cdot} + 2\,Cl') = Sn^{::} + Hg + 2\,Cl'$$

4. **Cloruro d'oro Au Cl_3**. — Aggiungendo ad una soluzione di un sale stannoso, addizionata di qualche goccia di acido

nitrico per provocare la formazione di piccole quantità di sale stannico, due o tre goccie di soluzione diluita di cloruro di oro, si ottiene immediatamente un precipitato rossoviolaceo, dovuto a oro metallico mescolato a stannato aurico e chiamato *porpora di Cassio*. Nelle soluzioni diluite dei sali stannosi si manifesta solo una colorazione rossa.

B. Composti stannici.

I composti dello stagno tetravalente derivano dal biossido di stagno o anidride stannica $Sn\,O_2$, a cui corrispondono due idrati: lo stannico $Sn\,O_4\,H_4$ e il metastannico $Sn\,O_3\,H_2$. Il carattere acido di questi due idrati è assai più spiccato del carattere basico; il primo si scioglie facilmente negli acidi diluiti e fornisce il ione stannico tetravalente $Sn^{::}$, mentre l'acido metastannico è pochissimo solubile negli acidi e assai più nelle basi, liberando il ione metastannico $Sn\,O_3''$.

I composti stannici sono quasi tutti incolori, più o meno decomposti dall'acqua; così il cloruro stannico $Sn\,Cl_4$, ottenuto dallo stagno per azione del cloro gasoso, è un liquido incoloro, fumante all'aria, che è stabile solo in presenza di una piccola quantità d'acqua. Per aggiunta di acqua o per riscaldamento viene idrolizzato e forma l'idrato stannico:

$$Sn\,Cl_4 + 4\,H_2\,O \rightleftarrows Sn\,O_4\,H_4 + 4\,HCl$$

da cui per azione di acido cloridrico si rigenera il cloruro stannico.

Sciogliendo l'idrato metastannico in acido cloridrico concentrato si ottiene il cloruro metastannico o cloruro di stannile $(Sn\,O)_5\,Cl_2\,(OH)_8$, il quale in presenza di un grande eccesso di acido cloridrico tende a passare allo stato di cloruro stannico.

1. **Acido solfidrico $H_2\,S$.** — Nelle soluzioni non molto acide precipita il solfuro stannico $Sn\,S_2$ dal color giallo, solubile nell'acido cloridrico; il precipitato non si forma quindi nelle soluzioni ricche di acido cloridrico. Il solfuro stannico ha comportamento da solfoanidride e si scioglie nei solfuri alcalini dando origine ai solfometastannati:

$$Sn\,S_2 + S'' = Sn\,S_3''$$

da cui gli acidi riprecipitano il solfuro stannico.

Il solfuro ammonico reagisce con le soluzioni stanniche nello stesso modo dell'acido solfidrico, ma con un eccesso di reattivo il precipitato scompare per formazione del solfosale solubile.

2. **Idrati di potassio KOH, sodio Na OH e ammonio NH_4 OH.** — Nelle soluzioni dei sali stannici precipita l'idrato stannico $Sn(OH)_4$ bianco, gelatinoso, insolubile nell'idrato ammonico, solubile negli idrati di potassio e di sodio, comportandosi come un acido debole; si formano con questi idrati degli stannati corrispondenti alla formola $K_2 Sn (OH)_6$, derivanti dall'acido esaossistannico $H_2 Sn (OH)_6$.

Dalle soluzioni del cloruro di stannile l'idrato di potassio precipita l'acido metastannico bianco, pure solubile in eccesso di reattivo, producendo il metastannato potassico $K(Sn O)_5 (OH)_8$.

3. **Cloruro mercurico $Hg Cl_2$.** — Non fornisce, a differenza dei sali stannosi, alcun precipitato nelle soluzioni dei composti stannici.

Nell'analisi qualitativa per la ricerca dello stagno si ricorre quasi sempre alla precipitazione con acido solfidrico e alla riduzione del cloruro mercurico.

X.

Oro.

Simbolo: Au. Peso atomico: 197,20.

L'oro è un metallo giallo, lucente, molle, assai duttile e malleabile. Gli acidi cloridrico e nitrico non lo intaccano, invece si scioglie facilmente nell'acqua regia, perchè viene intaccato dal cloro con formazione di cloruro aurico.

L'oro può dare origine a due serie di composti: agli *aurosi* corrispondenti al catione monovalente $Au^{\cdot}$ e agli *aurici* che corrispondono al catione trivalente $Au^{\cdots}$. In questi ultimi composti l'oro può dar origine anche ad anioni $Au Cl_4'$ e $Au O_2'$. Ci occuperemo solo dei sali aurici, i quali sono poco stabili e liberano facilmente il metallo.

1. **Acido solfidrico H_2S.** — Nelle soluzioni neutre o acide di un composto aurico precipita il bisolfuro di oro Au_2S_2 nero in seguito ad una parziale riduzione:

$$2\,AuCl_3 + 3\,H_2S = Au_2S_2 + 6\,HCl + S$$

che ad alta temperatura diventa completa e si libera allora l'oro metallico. Il bisolfuro di oro si scioglie solo nell'acqua regia, nei solfuri alcalini, formando i solfometaurati corrispondenti:

$$Au_2S_2 + (NH_4)_2S = 2\,NH_4AuS_2$$

dalla cui soluzione l'acido solfidrico separa un solfuro nero, simile al bisolfuro e corrispondente forse al trisolfuro Au_2S_3.

2. **Idrato di potassio KOH e sodio Na OH.** — Precipitano l'idrato $Au(OH)_3$ giallo rossastro, gelatinoso, solubile in eccesso di reattivo con formazione del metaurato alcalino:

$$Au(OH)_3 + KOH = KAuO_2 + H_2O$$

3. **Riduttori.** — I composti aurici per il loro potere ossidante assai energico possono venir facilmente ridotti e si ottengono per riduzione alcune reazioni molto sensibili. Il *solfato ferroso* $FeSO_4$ precipita dalle soluzioni acide o neutre l'oro allo stato di polvere bruna (vedi pag. 37); in modo analogo si comporta l'*acido ossalico* $C_2H_2O_4$, che provoca per riscaldamento la comparsa di un color violaceo, mentre l'oro si depone in pagliette metalliche brillanti. Il *cloruro stannoso* $SnCl_2$ precipita l'oro allo stato metallico:

$$3\,SnCl_2 + 2\,AuCl_3 = 2\,Au + 3\,SnCl_4$$

mescolato ad acido stannico che passa allo stato di stannato aurico. La miscela, nota con il nome di *porpora di Cassio*, ha colore variabile dal rosa al porpora. La reazione è molto sensibile.

XI.

Platino.

Simbolo: Pt. Peso atomico: 195,20.

È un metallo bianco grigiastro e allo stato di minuta suddivisione ha color nero. Gli acidi minerali non lo intaccano, solo l'acido solforico conc. e bollente ne scioglie alcune traccie; l'acqua regia invece lo scioglie facilmente formando acido esacloroplatinico $H_2 Pt Cl_6$. Il platino forma due cationi; il platinoso $Pt^{\cdot\cdot}$ e il platinico $Pt^{::}$, oltre all'anione complesso cloroplatinico $Pt Cl_6''$. I composti platinosi sono poco stabili e di essi non ci occuperemo.

I composti platinici hanno di solito colore giallo o bruno, sono decomposti dal calore; il principale è l'acido cloroplatinico $H_2 Pt Cl_6$, che vien precipitato da soluzioni concentrate dei sali di potassio e di ammonio formando i cloroplatinati, ad es. $K_2 Pt Cl_6$, gialli e cristallini, alquanto solubili nell'acqua, quasi insolubili nell'alcool; la loro separazione è quindi favorita dall'aggiunta di alcool.

1. **Acido solfidrico H_2S.** — Precipita lentamente a freddo, più rapidamente a caldo, dalle soluzioni acide il solfuro platinico $Pt S_2$ bruno nerastro:

$$H_2 Pt Cl_6 + 2 H_2 S = Pt S_2 + 6 H Cl$$

insolubile negli acidi minerali, solubile nell'acqua regia. Poco solubile nei solfuri alcalini, vi si scioglie più facilmente in presenza di altri solfuri metallici; nei polisolfuri è assai solubile con formazione di un solfosale, decomposto dagli acidi, che liberano nuovamente il solfuro.

2. **Riduttori.** — I sali di platino sono più stabili di quelli di oro rispetto ai riduttori. L'acido ossalico e il solfato ferroso in soluzione acida non separano il platino allo stato metallico. Il cloruro stannoso riduce l'acido cloroplatinico dando origine ad una colorazione rosso sangue, attribuita da alcuni ad acido cloroplatinoso $H_2 Pt Cl_4$ e da altri a platino colloidale.

Lo zinco riduce l'acido cloroplatinico liberando il platino allo stato di polvere nera.

XII.

Alluminio.

Simbolo: Al. Peso atomico: 27,10.

È un metallo bianco argenteo, con riflessi alquanto azzurrognoli. L'acido nitrico anche concentrato e bollente lo intacca pochissimo; l'acido solforico lo trasforma lentamente in solfato; l'acido cloridrico lo scioglie facilmente con sviluppo di idrogeno e formazione del cloruro $Al\,Cl_3$.

I composti dell'alluminio sono incolori, non volatili; le soluzioni acquose posseggono tutte una reazione acida, perchè sono fortemente idrolizzate:

$$(Al^{\cdots} + 3\,Cl') + 3\,(H^{\cdot} + OH') = 3\,(H^{\cdot} + Cl') + Al\,(OH)_3$$

L'idrato di alluminio liberato è una base debole e quindi predominano gli idrogenioni, a cui è dovuta la reazione acida. I principali sali solubili sono il cloruro $Al\,Cl_3$, il solfato $Al_2\,(SO_4)_3$, ecc.

1. **Idrati di potassio KOH, di sodio Na OH e di ammonio NH_4 OH.** — Precipitano l'idrato di alluminio $Al\,(OH)_3$ come massa bianca, gelatinosa, poco solubile nell'acqua formando una soluzione colloidale, da cui l'idrato si separa per ebollizione. Precipitato di recente si scioglie facilmente negli acidi diluiti e in eccesso di idrati di potassio e di sodio formando i metalluminati alcalini:

$$Al\,(OH)_3 + OH' = Al\,O_2' + 2\,H_2\,O$$

cioè i sali del metaidrato di alluminio $HAl\,O_2$ che si comporta da acido debole. L'idrato ammonico, essendo una base poco energica, non lo discioglie, tanto più in presenza di sali di ammonio. Le soluzioni dei metalluminati sono decomposte dal cloruro ammonico e liberano l'idrato di alluminio:

$$Al\,O_2' + NH_4^{\cdot} + H_2\,O = Al\,(OH)_3^{\cdot} + NH_3$$

In presenza di acido tartarico e di altri ossiacidi organici, gli idrati alcalini non separano l'idrato di alluminio, perchè si formano dei sali complessi solubili.

2. **Solfuro ammonico $(NH_4)_2S$ e carbonati alcalini.** — Separano non il solfuro o il carbonato di alluminio, ma bensì l'idrato $Al(OH)_3$; il solfuro Al_2S_3 non si ottiene che per via secca ed è idrolizzato dall'acqua (*).

3. **Fosfato bisodico Na_2HPO_4.** — Precipita il fosfato di alluminio $AlPO_4$ bianco, voluminoso, solubile negli acidi minerali, insolubile nell'acido acetico (a differenza dei fosfati alcalino-terrosi e di magnesio). Si scioglie facilmente nell'idrato di potassio o di sodio:

$$AlPO_4 + 4\,OH' \rightleftarrows AlO_2' + PO_4''' + 2\,H_2O$$

Nell'idrato ammonico non si scioglie.

Nell'analisi chimica qualitativa si ricorre per il riconoscimento del ione alluminio alla formazione dell'idrato.

XIII.

Cromo.

Simbolo: Cr. Peso atomico: 52,0.

Il cromo si presenta in masse bianche argentee, che rigano il vetro; non si scioglie nell'acido nitrico, ma bensì nell'acido cloridrico e nell'acido solforico con sviluppo di idrogeno, per dare i corrispondenti composti cromosi pochissimo sta-

---

(*) La spiegazione di questa precipitazione dell'idrato di alluminio si spiega facilmente con l'idrolisi delle soluzioni di solfuro ammonico e dei carbonati alcalini:

$$(2\,Na^{\cdot} + CO_3'') + 2\,H_2O \rightleftarrows 2\,(Na^{\cdot} + OH') + H_2CO_3$$

che conduce alla formazione di un acido molto debole e quindi poco dissociato e di una base energica e più dissociata; la soluzione contiene un eccesso di ossidrilioni, ha reazione quindi basica e può precipitare degli idrati.

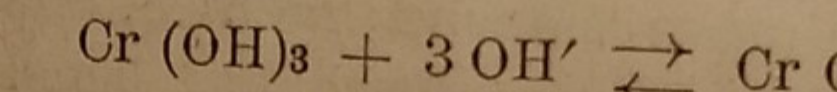
Si deve a questo proposito notare che se una soluzione contiene parecchi ioni capaci di produrre differenti composti poco solubili, si formano principalmente quelli il cui prodotto di solubilità è minore. Nel caso dell'alluminio e anche del cromo reagiscono gli ioni ossidrili, ma con il calcio, il bario, ecc. si formano invece i carbonati, il cui prodotto di solubilità ha un valore minore di quello dei corrispondenti idrati.

bili. Il cromo dà tre serie di composti: i *cromosi* in cui è bivalente; questi composti si trasformano rapidamente nei sali cromici e non hanno importanza dal punto di vista analitico; i sali *cromici* in cui è trivalente e sono i composti più stabili; i derivati dell'*anidride cromica* $Cr\,O_3$ nella quale il cromo ha comportamento metalloidico.

A) Composti cromici.

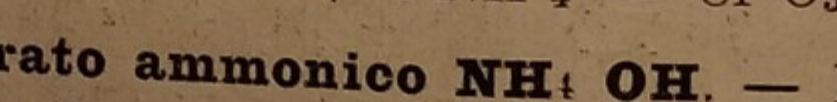
Il sesquiossido di cromo $Cr_2\,O_3$ è una polvere verde, solubile nell'acido solforico e nel cloridrico. I composti cromici, corrispondenti al catione $Cr^{\cdots}$, sono di solito solubili nell'acqua o solubili nell'acido cloridrico. Le loro soluzioni sono colorate in verde o in violetto; quelle violette col tempo o per ebollizione diventano verdi, ma dalle soluzioni verdi il sale cristallizza con colore violetto. Si ammette nelle soluzioni verdi la presenza di ioni complessi non ancora ben definiti.

1. **Idrati di potassio KOH e di sodio Na OH**. — Precipitano l'idrato cromico $Cr\,(OH)_3$ verde azzurrognolo, solubile in eccesso di reattivo con formazione di un cromito alcalino verde:



$$Cr\,(OH)_3 + 3\,OH' \rightleftarrows Cr\,O_3''' + 3\,H_2\,O$$

L'idrato cromico funziona quindi, non solo come base, sciogliendosi negli acidi diluiti, ma anche come acido debole. Le soluzioni dei cromiti reagiscono con l'acqua alla temperatura d'ebollizione secondo l'equazione precedente, rigenerando l'idrato cromico, il quale riprecipita anche per aggiunta di cloruro ammonico:



$$Cr\,O_3''' + 3\,NH_4^{\cdot} = Cr\,O_3\,H_3 + 3\,NH_3$$

2. **Idrato ammonico NH_4 OH**. — Precipita anch'esso l'idrato $Cr\,(OH)_3$, ma questo si scioglie in parte nell'eccesso di reattivo con colorazione violetta rossastra formando dei sali complessi. La solubilità è assai più sensibile se il precipitato è ottenuto da una soluzione violetta dei sali cromici o se vi è presenza di sali ammonici. Per prolungata ebollizione i sali complessi formatisi si decompongono, precipitando completamente l'idrato. La separazione del cromo allo stato di idrato

è quindi completa solo evitando un eccesso di idrato ammonico e riscaldando all'ebollizione per qualche tempo.

3. **Carbonati alcalini, solfuro ammonico** $(NH_4)_2 S$. — Separano, come nel caso dell'alluminio, l'idrato di cromo. L'acido solfidrico non precipita le soluzioni acide dei composti cromici.

Ossidanti. — Reazione caratteristica dei composti del cromo è la loro ossidazione in cromati caratterizzati dal colore giallo. In una soluzione alcalina di idrato cromico il cloro, il bromo, l'acqua ossigenata, il perossido di piombo, trasformano il cromito alcalino nel corrispondente cromato. Con il perossido di piombo si deve far bollire la soluzione per qualche minuto; il piombo rimane disciolto nell'eccesso di idrato di potassio o di sodio formando il ione piombito:

$$Cr\,O_3''' + 2\,OH' + Pb\,O_2 = Cr\,O_4'' + Pb\,O_2'' + H_2\,O$$

La trasformazione dei composti del cromo trivalente in cromati si compie agevolmente riscaldando sino a fusione un po' di sostanza con la miscela ossidante (vedi a pag. 63); per raffreddamento si ottiene una massa gialla, solubile nell'acqua. La soluzione dà le reazioni caratteristiche del ione cromato:

$$2\,H_3\,Cr\,O_3 + 2\,Na_2\,CO_3 + 3\,O = 2\,Na_2\,Cr\,O_4 + 2\,CO_2 + 3\,H_2\,O$$

Invece della miscela ossidante si può adoperare il perossido di sodio.

B) Derivati dell'anidride cromica.

L'anidride cromica $Cr\,O_3$ forma cristalli aghiformi, rossi, deliquescenti, solubili nell'acqua dando una colorazione rossa arancio; la soluzione neutralizzata da una base diventa gialla e contiene allora il sale dell'acido cromico $H_2\,Cr\,O_4$, il quale non è noto allo stato libero. Acidulando la soluzione di un cromato, il colore volge al rosso aranciato perchè il cromato si trasforma nel corrispondente bicromato, cioè nel sale dell'acido bicromico $H_2\,Cr_2\,O_7$, non ancora isolato:

$$2\,Cr\,O_4'' + 2\,H^{\cdot} = Cr_2\,O_7'' + H_2\,O$$

Viceversa i bicromati addizionati di un idrato o di un carbonato alcalino ridanno i cromati:

$$Cr_2 O_7'' + 2 OH' = 2 Cr O_4'' + H_2 O$$

I cromati e i bicromati dei metalli alcalini, di calcio, di stronzio e di magnesio sono solubili nell'acqua; gli altri si sciolgono facilmente nell'acido nitrico.

1. **Nitrato d'argento Ag NO3.** — Precipita nelle soluzioni acide dei cromati o dei bicromati rispettivamente il cromato $Ag_2 Cr O_4$ e il bicromato d'argento $Ag_2 Cr_2 O_7$, entrambi colorati in rosso bruno, solubili nell'acido nitrico e nell'idrato ammonico.

2. **Acetato di piombo Pb ($C_2H_3O_2$)2.** — Precipita il cromato di piombo $Pb Cr O_4$ giallo intenso, solubile nell'acido nitrico.

3. **Acido solfidrico $H_2 S$.** — In soluzione acida riduce il ione cromato e il ione bicromato nel ione cromico bivalente, lasciando depositare zolfo amorfo:

$$Cr_2 O_7'' + 8 H^{\cdot} + 3 H_2 S = 2 Cr^{\cdots} + 7 H_2 O + 3 S$$

e la soluzione si colora in verde. In soluzione alcalina l'acido solfidrico o il solfuro ammonico, precipita l'idrato di cromo misto a solfo.

4. **Perossido di idrogeno $H_2 O_2$.** — Se ad una soluzione di un cromato o di un bicromato addizionata di un leggero eccesso di acido solforico diluito, si aggiunge un po' di etere solforico e poi qualche goccia di acqua ossigenata, e si agita, si manifesta nello strato di etere una colorazione azzurra, che scompare in breve e si crede dovuta all'acido percromico $H Cr O_4$.

Le reazioni più seguite nella ricerca del cromo sono la precipitazione con idrato ammonico e la ossidazione in cromato, il quale si riconosce con il nitrato di argento e con l'acetato di piombo.

XIV.

Ferro.

Simbolo: Fe. Peso atomico: 55,84.

Il ferro chimicamente puro possiede un color bianco quasi argenteo; quello del commercio ha color grigio, causa la presenza di carbone. Gli acidi cloridrico, solforico, nitrico diluiti lo sciolgono facilmente; con i due primi acidi si ha sviluppo di idrogeno e formazione del cloruro e del solfato ferroso; con l'acido nitrico, secondo la concentrazione dell'acido e la temperatura, si forma nitrato ferroso e nitrato ammonico, oppure nitrato ferrico con sviluppo di ossidi di azoto. Trattato con acido nitrico conc. diventa *passivo*, cioè non si lascia più intaccare ulteriormente dall'acido nitrico diluito.

Il ferro fornisce tre serie di composti: i ferrosi corrispondenti al ione bivalente $Fe^{\cdot\cdot}$, i ferrici corrispondenti al catione trivalente $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ e i derivati dell'anidride ferrica $Fe\,O_3$, da cui deriva l'anione ferrato $Fe\,O_4''$. È poi capace di formare numerosi cationi complessi. Non accenneremo che alle due prime serie di derivati.

A). Composti ferrosi.

Nella chimica analitica non hanno grande importanza, poichè nel metodo sistematico si cerca di avere solo composti ferrici. I sali ferrosi allo stato anidro sono bianchi, allo stato cristallizzato verdi; le loro soluzioni appaiono colorate in verde soltanto se concentrate. Tutti i sali ferrosi si ossidano con grande facilità passando allo stato di sali ferrici.

1. **Idrati di potassio KOH, di sodio Na OH e di ammonio NH_4 OH.** — Precipitano l'idrato ferroso $Fe\,O_2\,H_2$ bianco, che si ossida rapidamente all'aria in idrato ferrico $Fe\,(OH)_3$, colorandosi in verde sporco e poi in rosso bruno. La precipitazione con l'idrato ammonico non avviene però che assai incompletamente; anzi se la soluzione ferrosa è addizionata di un eccesso di un sale ammonico, i reattivi non separano

più l'idrato ferroso (*). La soluzione ammoniacale ottenuta in questo modo, per ossidazione all'aria, lascia separare a poco a poco degli idrati ferrosi più o meno ossidati, dal color bruno quasi nero.

2. **Acido solfidrico H_2S**. — Nessun precipitato in soluzione acida o neutra.

3. **Solfuro ammonico $(NH_4)_2$ S**. — Precipita il solfuro ferroso Fe S nero, solubile negli acidi anche diluiti, insolubile nei solfuri alcalini. Allo stato umido si ossida all'aria trasformandosi in solfato ferrico basico, liberando zolfo e acquistando un colore bruno giallastro.

4. **Ferrocianuro potassico** K_4 Fe Cy_6. — Al riparo dall'aria forma un precipitato di ferrocianuro ferroso-potassico

---

(*) I sali ferrosi e quelli bivalenti di manganese, zinco, cobalto, nichel e magnesio non precipitano completamente con l'idrato ammonico; tale comportamento è da molti attribuito alla formazione di sali complessi indecomposti dall'idrato ammonico anche a caldo. Così nel caso del ferro si produce il sale complesso ferroso-ammoniacale $(NH_4)_2$ Fe Cl_4 secondo l'equazione:

$$2\,FeCl_2 + 2\,NH_4OH = Fe(OH)_2 + (NH_4)_2FeCl_4$$

L'addizione di un sale ammonico in eccesso alla soluzione di un sale degli elementi sopracitati provoca la formazione del sale complesso corrispondente e quindi la precipitazione con l'idrato ammonico è impedita per intero.

Non potendosi però dimostrare l'esistenza di tali complessi atomici, alcuni chimici come il Lovén, l'Herz e altri, credono di poter spiegare il comportamento dei sali ricordati, facendo osservare che la precipitazione dell'idrato metallico è dovuta alla presenza di ossidrilioni liberati dall'idrato ammonico; ma l'equazione: $NH_4OH \rightleftarrows NH_4^{\cdot} + OH'$ è riversibile e poichè nella precipitazione dell'idrato metallico, per doppia decomposizione si forma pure un sale ammonico:

$$FeCl_2 + 2\,NH_4OH = Fe(OH)_2 + 2\,NH_4Cl$$

il quale è a sua volta dissociato: $NH_4Cl = NH_4^{\cdot} + Cl'$, la presenza di un maggior numero di ioni ammonio e quindi l'elevata loro concentrazione, deve produrre, affinchè non sia alterato lo stato di equilibrio, una diminuzione nel numero degli ossidrilioni, cioè negli agenti che precipitano l'idrato metallico. Per addizione preventiva di un sale ammonico in eccesso, il numero degli ossidrilioni liberati dall'idrato ammonico è molto piccolo e poichè il prodotto di solubilità degli idrati del ferro bivalente, del manganese, del magnesio, ecc. ha un valore notevole, cioè è richiesta una grande concentrazione degli ioni di ossidrile, la precipitazione non avviene più.

$K_2 Fe (Fe Cy_6)$ e di ferrocianuro ferroso $Fe_2 Fe Cy_6$, entrambi dal color bianco; all'aria libera il precipitato si ossida rapidamente in ferrocianuro ferrico dal color azzurro intenso. Il precipitato non si scioglie nell'acido cloridrico; gli idrati alcalini lo decompongono.

5. **Ferricianuro potassico K_3 Fe Cy_6.** — Nelle soluzioni neutre o acide dei sali ferrosi separa il ferricianuro ferroso o azzurro di Turnbull, dal colore azzurro intenso:

$$3 Fe Cl_2 + 2 K_3 Fe Cy_6 = Fe_3 (Fe Cy_6)_2 + 6 KCl$$

insolubile negli acidi, decomposto dagli idrati alcalini, che formano idrato ferrico e ferrocianuro potassico. La reazione col ferricianuro è molto sensibile; con una soluzione assai diluita di un sale ferroso, non si ottiene precipitato, ma solo una colorazione verde azzurra più o meno cupa.

6. **Solfocianato di potassio K Cy S.** — Nessun precipitato, nè colorazione, a differenza dei composti ferrici.

B). Composti ferrici.

I composti ferrosi sotto l'azione degli ossidanti: cloro, acido nitrico, perossido di idrogeno, ecc. si trasformano nei corrispondenti sali ferrici, i quali allo stato cristallino sono generalmente gialli o bruni. La soluzione acquosa, colorata in giallo bruno (*), ha reazione acida per l'idrolisi che si produce facilmente, favorita dalla diluizione e dal riscaldamento:

$$Fe^{\cdots} + 3 H^{\cdot} OH' \rightleftarrows Fe (OH)_3 + 3 H^{\cdot}$$

L'idrato ferrico passa allo stato colloidale e la soluzione contiene quindi un eccesso di idrogenioni.

1. **Idrati di potassio KOH, di sodio Na OH e di ammonio NH^4 OH.** — Precipitano l'idrato ferrico $Fe (OH)_3$ giallo bruno gelatinoso, facilmente solubile negli acidi, insolubile in eccesso di reattivo e nei sali d'ammonio. La precipitazione con

---

(*) Si ammette che il ione ferrico $Fe^{\cdots}$ sia incoloro; la colorazione giallo-bruna è dovuta alla presenza di idrato ferrico $Fe (OH)_3$ giallo, allo stato colloidale.

l'idrato ammonico è completa solo quando l'eccesso del reattivo è stato eliminato per riscaldamento. La presenza di sali ammonici non impedisce la precipitazione dell'idrato ferrico.

2. **Acido solfidrico $H_2 S$.** — In soluzione acida riduce i sali ferrici nei corrispondenti sali ferrosi con separazione di zolfo:

$$2\,Fe^{\cdots} + H_2 S = 2\,Fe^{\cdot\cdot} + S + 2\,H^{\cdot}$$

3. **Solfuro ammonico $(NH_4)_2 S$.** — La riduzione dei sali ferrici nei sali ferrosi è istantanea con il solfuro ammonico, che separa il solfuro ferroso Fe S nero, mescolato a zolfo:

$$2\,Fe^{\cdots} + 3\,S'' = 2\,Fe\,S + S$$

Alcuni ammettono, dopo i lavori dello Stekes, che precipiti invece il solfuro ferrico $Fe_2 S_3$, solubile negli acidi diluiti, insolubile in eccesso di reattivo.

4. **Ferrocianuro potassico K_4 Fe Cy_6.** — Nelle soluzioni neutre o acide dei sali ferrici precipita il ferrocianuro ferrico o azzurro di Prussia, come sostanza dal colore azzurro intenso:

$$4\,Fe\,Cl_3 + 3\,K_4\,Fe\,Cy_6 = 12\,K\,Cl + Fe_4\,(Fe\,Cy_6)_3$$

Nelle soluzioni ferriche molto diluite non si ottiene precipitato, ma solo una colorazione nettamente azzurra. Un eccesso di acido cloridrico nuoce alla sensibilità della reazione. Il precipitato è decomposto dagli idrati alcalini, che separano idrato ferrico e ferrocianuro potassico.

5. **Ferricianuro potassico K_3 Fe Cy_6.** — A differenza dei sali ferrosi, non produce alcun precipitato, ma solo una colorazione bruna.

6. **Solfocianato potassico K Cy S.** — Provoca la comparsa di una intensa colorazione rosso sangue, dovuta alla formazione del solfocianato ferrico $Fe\,(Cy\,S)_3$, solubile nell'acqua:

$$Fe\,Cl_3 + 3\,K\,Cy\,S = Fe\,(Cy\,S)_3 + 3\,K\,Cl$$

Agitando la soluzione con etere solforico, questo scioglie tutto il solfocianato ferrico colorandosi in rosso, mentre il liquido acquoso rimane incoloro. La reazione è molto sensibile.

7. **Acetato sodico Na $C_2H_3O_2$.** — Nelle soluzioni neutre dei sali ferrici produce una colorazione rosso bruna cupa dovuta all'acetato ferrico solubile nell'acqua:

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,C_2H_3O_2' = Fe\,(C_2H_3O_2)_3$$

decomposto dagli acidi minerali. Riscaldando all'ebollizione si separa per idrolisi l'acetato ferrico basico, in fiocchi rosso-bruni:

$$Fe\,(C_2H_3O_2)_3 + 2\,H_2O = Fe\,(OH)_2.C_2H_3O_2 + 2\,C_2H_4O_2$$

e la soluzione rimane incolora.

Nell'analisi sistematica, ove il ferro deve trovarsi allo stato di ione ferrico, si ricorre alla precipitazione con l'idrato ammonico e alla formazione dell'azzurro di Prussia o del solfocianato ferrico.

XV.

Manganese.

Simbolo: Mn. Peso atomico: 54,93.

È un metallo bianco grigiastro, poco lucente, assai duro; si scioglie con facilità negli acidi diluiti, anche nell'acido acetico. Dà origine ad una serie numerosa di derivati, fra cui sono importanti analiticamente quelli manganosi, corrispondenti al catione bivalente $Mn^{\cdot\cdot}$, i derivati dell'acido manganico contenenti l'anione bivalente $Mn\,O_4''$ e i derivati dell'acido permanganico, a cui corrisponde l'anione monovalente $Mn\,O_4'$. Tralascieremo i composti manganici contenenti il catione Mn'''; essi sono poco stabili e vengono idrolizzati dall'acqua. Sono pure poco importanti analiticamente i derivati del perossido di manganese $Mn\,O_2$, in cui l'elemento funziona da trivalente; ricorderemo però che l'idrato $Mn\,(OH)_4$ si disidrata facilmente formando il composto $H_2\,Mn\,O_3$, a cui si suol dare più comunemente la formola $Mn\,O\,(OH)_2$. Questa sostanza è chiamata idrato di perossido di manganese o anche *acido manganoso*, per le sue funzioni acide.

A). Composti manganosi.

Derivano dall'ossido manganoso $Mn\,O$ e sono colorati in roseo se cristallizzati o in soluzione conc., mentre appaiono quasi sempre bianchi allo stato anidro. Parecchi, come il cloruro $Mn\,Cl_2$, il solfato $Mn\,SO_4$ sono solubili nell'acqua; gli altri vengono disciolti dagli acidi.

1. **Idrati di potassio KOH e di sodio Na OH.** — Precipitano l'idrato manganoso $Mn\,(OH)_2$ bianco, insolubile in eccesso di reattivo; all'aria imbrunisce formando per ossidazione l'acido manganoso $Mn\,O\,(OH)_2$, il quale reagisce con nuovo idrato di manganese e dà origine al sale corrispondente, cioè al manganito manganoso $Mn_2\,O_3$, dal color bruno:

$$Mn\,O\,(OH)_2 + Mn\,(OH)_2 = Mn\,O\,(O_2\,Mn) + 2\,H_2O$$

insolubile nell'idrato ammonico.

2. **Idrato di ammonio NH_4 OH.** — Separa anch'esso l'idrato manganoso $Mn\,(OH)_2$, ma la precipitazione è incompleta (vedi nota a pag. 116). Se la soluzione del sale di manganese contiene un eccesso di un sale ammonico, il reattivo non provoca alcuna precipitazione; ma la soluzione ammoniacale per esposizione all'aria si ossida e si separa a poco a poco dell'acido manganoso $Mn\,O\,(OH)_2$, forse allo stato di combinazione salina.

3. **Solfuro ammonico $(NH_4)_2$ S.** — Mentre l'acido solfidrico non ha alcuna azione sulle soluzioni acide dei sali manganosi, il solfuro ammonico produce nelle soluzioni neutre o leggermente ammoniacali, la precipitazione del solfuro manganoso $Mn\,S$, dal color rosa chiaro; la precipitazione è favorita dalla presenza di cloruro ammonico, il quale impedisce che il solfuro $Mn\,S$ assuma lo stato colloidale. Il solfuro di manganese è solubile negli acidi diluiti, anche nell'acido acetico.

4. **Ossidanti.** — Le sostanze ossidanti energiche trasformano i composti manganosi nei derivati dell'acido manganico e permanganico, colorati i primi in verde e gli altri in rosso violaceo cupo.

Riscaldando sino a fusione un po' di sostanza con la miscela ossidante (vedi a pag. 63) o con del perossido di sodio, il manganese passa allo stato di manganato verde scuro a caldo e verde azzurro a freddo:

$$Mn(OH)_2 + Na_2CO_3 + O_2 = Na_2MnO_4 + CO_2 + H_2O$$

Sciogliendo la massa verde di manganato sodico in poca acqua acidulata con acido acetico, si ottiene un liquido colorato in rosso violaceo, perchè il manganato si è trasformato in permanganato di sodio $NaMnO_4$.

L'ossidazione in acido permanganico si può ottenere in una sola operazione, trattando una soluzione diluita di un sale manganoso con acido nitrico conc. e del biossido di piombo, riscaldando all'ebollizione e diluendo con acqua; per riposo si separa sul fondo del recipiente il biossido di piombo inalterato, mentre il liquido si colora in rosso violaceo per presenza di acido permanganico:

$$2\,MnSO_4 + 5\,PbO_2 + 6\,HNO_3 = 2\,PbSO_4 + 3\,Pb(NO_3)_2 + 2\,H_2O + 2\,HMnO_4$$

Questa sensibilissima reazione non si produce in presenza di acido cloridrico o di cloruri.

B). Derivati dell'acido manganico e permanganico.

L'acido manganico H_2MnO_4 non è noto che nei suoi sali, cioè nei manganati, colorati in verde scuro, i quali, in presenza di un acido passano facilmente allo stato di permanganati, assai più stabili e colorati in violetto. I permanganati costituiscono degli energici ossidanti, la cui azione si esplica in vario modo, secondo che si opera in soluzione acida o in soluzione basica (vedi a pag. 34). L'acido solfidrico ad es. è ossidato a freddo con separazione di zolfo:

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 + 5\,H_2S = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O + 5\,S$$

e il permanganato si trasforma in solfato di manganese.

Nell'analisi qualitativa il manganese viene ricercato valendosi della precipitazione con il solfuro di ammonio e anche con l'idrato ammonico e poi con gli agenti ossidanti.

XVI.

Nichel.

Simbolo: Ni. Peso atomico: 58,68.

Il nichel fuso è un metallo bianco argenteo, con riflessi grigiastri, duro, malleabile; si scioglie lentamente negli acidi cloridrico e solforico, assai più nell'acido nitrico:

$$3\,Ni + 8\,HNO_3 = 3\,Ni\,(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2O$$

I sali di nichel, che corrispondono all'ossido Ni O, allo stato anidro sono gialli, ma cristallizzati o in soluzione sono verdi. La maggior parte, come il cloruro $Ni\,Cl_2$, il solfato $Ni\,SO_4$, il nitrato $Ni\,(NO_3)_2$ ecc. sono solubili nell'acqua.

1. **Idrati di potassio KOH e di sodio Na OH.** — Precipitano l'idrato $Ni\,O_2\,H_2$ colorato in verde pomo, insolubile nei reattivi. Si scioglie nei sali d'ammonio con colorazione azzurra.

2. **Idrato di ammonio NH_4 OH.** — Precipita parzialmente l'idrato di nichel, che si scioglie in eccesso di reattivo con colorazione azzurra per formazione di ioni complessi nichel-ammonici. In presenza di un eccesso di sali ammonici l'idrato di ammonio non provoca alcuna precipitazione; in questo caso, oltre alla formazione di sali complessi, come $Ni\,(NH_3)_6\,SO_4$, si deve tener conto della diminuita dissociazione dell'idrato ammonico, come fu detto nella nota a pag. 116.

3. **Solfuro ammonico $(NH_4)_2$ S.** — L'acido solfidrico non precipita le soluzioni dei sali di nichel acidulate con un acido minerale; nelle soluzioni neutre o basiche il solfuro ammonico separa il solfuro Ni S nero. In presenza di composti ammoniacali, il polisolfuro di ammonio non precipita completamente il nichel, ma una parte, forse allo stato di polisolfuro, rimane in soluzione colloidale e questa possiede allora una colorazione bruna. Per ebollizione in presenza di acido acetico, il solfuro di nichel colloidale si coagula e si separa completamente.

Il solfuro di nichel è pochissimo solubile negli acidi mi-

nerali diluiti; si scioglie facilmente nell'acido nitrico e nell'acqua regia.

4. **Cianuro potassico KCy**. — Precipita il cianuro di nichel $Ni\,Cy_2$ verde chiaro, solubile in eccesso di reattivo con colorazione giallo-bruna, formando il nichelcianuro di potassio $K_2\,Ni\,Cy_4$. Aggiungendo un eccesso di idrato sodico e poi qualche cc. di acqua di cloro o di bromo, oppure una soluzione di ipoclorito o di ipobromito di sodio, si ottiene un precipitato nero di ossido nichelico $Ni_2\,O_3$. Si deve evitare, per la sensibilità della reazione, un soverchio eccesso di cianuro potassico.

5. **Nitrito potassico KNO_2**. — Le soluzioni diluite dei sali di nichel, acidificate con acido acetico, a differenza di quelle di cobalto, non precipitano con il nitrito potassico; in soluzione concentrata si forma un precipitato rosso-bruno di nitrito di nichel e potassio $Ni\,(NO_2)_2.\,4\,KNO_2$.

6. **Reazione di Tschugaeff**. — Traccie di nichel si possono svelare con la dimetilgliossima $NOH = C\,(CH_3) - C\,(CH_3) = NOH$. Si aggiunge alla soluzione del sale di nichel dell'idrato ammonico in eccesso e poi un po' di dimetilgliossima, riscaldando all'ebollizione; si separa un precipitato cristallino di nicheldimetilgliossima, colorato in rosa. La reazione è sensibilissima e permette il riconoscimento del nichel anche in presenza di cobalto in quantità dieci volte maggiore.

Nell'analisi sistematica ci serviremo della precipitazione con il solfuro di ammonio per separare il nichel.

XVII.

Cobalto.

Simbolo: Co. Peso atomico: 58,97.

Molto simile al nichel, il cobalto è un metallo poco solubile nell'acido cloridrico e nell'acido solforico, assai più nel nitrico, che lo trasforma in nitrato. I suoi sali principali corrispondono al catione bivalente $Co^{\cdot\cdot}$; essi sono colorati in azzurro o in verde se anidri, e in rossastro se cristallizzati

o in soluzione. I principali sali solubili nell'acqua sono il cloruro $Co\,Cl_2$, il nitrato $Co\,(NO_3)_2$.

1. **Idrato di potassio KOH e sodio Na OH.** — Precipitano a freddo un sale basico azzurro, che per riscaldamento o a freddo con un eccesso di reattivo, si trasforma in idrato $Co\,(OH)_2$ colorato in rosa. All'aria si ossida in idrato cobaltico $Co\,(OH)_3$ imbrunendosi.

2. **Idrato di ammonio NH_4 OH.** — Precipita un sale basico azzurro solubile in eccesso di reattivo e nei sali di ammonio. Se la soluzione è addizionata di un sale di ammonio, la precipitazione del sale basico resta impedita (vedi nichel, n. 2).

3. **Solfuro ammonico $(NH_4)_2$ S.** — L'acido solfidrico non precipita le soluzioni dei sali di cobalto acidulate con un acido minerale; in quelle neutre o alcaline il solfuro ammonico precipita il solfuro di cobalto Co S nero, insolubile in eccesso di reattivo, nell'acido cloridrico diluito, solubile nell'acido nitrico conc. e più ancora nell'acqua regia. Con il polisolfuro d'ammonio non passa allo stato colloidale.

4. **Cianuro potassico KCy.** — Nelle soluzioni neutre dei sali di cobalto precipita il cianuro di cobalto $Co\,Cy_2$ rosso bruno, solubile in eccesso di reattivo con colorazione bruna, formando il cobaltocianuro di potassio $K_4\,Co\,Cy_6$ (corrisponde al ferrocianuro potassico $K_4\,Fe\,Cy_6$). Per riscaldamento la soluzione bruna si colora in giallo chiaro e contiene allora il cobalticianuro potassico $K_3\,Co\,Cy_6$ (analogo al ferricianuro di potassio $K_3\,Fe\,Cy_6$). La trasformazione avviene più rapidamente ossidando con acqua di cloro o di bromo in presenza di un eccesso di idrato sodico, oppure con ipoclorito o ipobromito di sodio, senza che si formi alcun precipitato (a differenza del nichel).

5. **Nitrito potassico KNO_2.** — Nelle soluzioni di un sale di cobalto, acidulate con acido acetico, provoca la separazione del cobaltinitrito di potassio $K_3\,Co\,(NO_2)_6$ giallo pesante, contenente l'anione complesso cobaltinitrito $Co\,(NO_2)_6'''$ trivalente, la cui formazione avviene secondo lo schema:

$$Co^{\cdot\cdot} + 7\,NO_2' + 2\,H^{\cdot} = Co\,(NO_2)_6''' + NO + H_2\,O$$

$Co\,Cl_2 + 2K\,NO_2 = Co(NO_2)_2 + 2K\,Cl$ $\quad$ $Co(NO_2)_2 + 2HNO_2 = Co(NO_2)_3 + NO + H_2O$

$Co_2\,H_4O_2 + 2K\,NO_2 = 2K\,Co\,H_2O_2 + 2H\,NO$

I cationi di idrogeno sono forniti dall'acido acetico. Nelle soluzioni diluite il precipitato si forma solo dopo riposo e sfregamento delle pareti del recipiente con un agitatore di vetro. Con nitrito di sodio la precipitazione non avviene, essendo il cobaltinitrito sodico $Na_3 Co (NO_2)_6$ assai più solubile nell'acqua del sale di potassio.

6. **Perossido di idrogeno $H_2 O_2$.** — Mescolando volumi eguali di una soluzione conc. di bicarbonato sodico o potassico e di perossido di idrogeno e aggiungendo la soluzione del sale di cobalto si ha immediatamente una colorazione verde intensa, dovuta forse ad un sale del cobalto trivalente. La reazione non è data dai sali di nichel.

7. **Solfocianato potassico K Cy S.** — In soluzione conc. il reattivo forma in presenza del ione $Co^{\cdot\cdot}$ il cobaltosolfocianato di potassio $K_2 Co (Cy S)_4$ colorato in azzurro intenso; l'aggiunta di acqua fa ricomparire la colorazione rosa dei sali di cobalto. Agitando il liquido azzurro con alcool amilico, questo esporta il sale complesso e si separa colorato in azzurro. Questa reazione, dovuta al Vogel, è molto sensibile e non avviene con i sali di nichel.

In presenza del ione ferrico, che fornisce col reattivo una colorazione rosso sangue (vedi a pag. 118, n° 6) si deve aggiungere una soluzione diluita di carbonato sodico che decompone il solfocianato ferrico, precipitando l'idrato ferrico, mentre il cobaltosolfocianato potassico rimane inalterato.

Riassumendo, le principali reazioni a cui si ricorre per riconoscere il ione $Co^{\cdot\cdot}$, sono la precipitazione con il solfuro ammonico e la formazione del cobaltinitrito potassico o la reazione di Vogel.

XVIII.

Zinco.

Simbolo: Zn. Peso atomico: 65,37.

È un metallo bianco con riflessi azzurrognoli, malleabile a 110°-150°, assai fragile a basse temperature o a 200° C. Fonde verso i 417° e brucia con fiamma azzurrognola, sviluppando dei fumi bianchi di ossido Zn O. Allo stato puro è poco attaccato dagli acidi cloridrico e solforico; quello del commercio, o lo zinco puro se posto a contatto con un metallo elettronegativo, è facilmente disciolto dall'acido cloridrico e dal solforico, con sviluppo di idrogeno. L'acido nitrico lo scioglie trasformandolo in nitrato; se l'acido è concentrato si ha sviluppo di ossido d'azoto:

$$3\,Zn + 8\,HNO_3 = 3\,Zn\,(NO_3)_2 + 4\,H_2\,O + 2\,NO$$

con acido nitrico diluito la riduzione è più energica e conduce alla formazione di nitrato ammonico:

$$4\,Zn + 10\,HNO_3 = 4\,Zn\,(NO_3)_2 + NH_4\,NO_3 + 3\,H_2O$$

Lo zinco forma una serie sola di composti, corrispondenti al catione bivalente $Zn^{\cdot\cdot}$. I suoi sali sono quasi tutti incolori; il cloruro $Zn\,Cl_2$, il solfato $Zn\,SO_4$, il nitrato $Zn\,(NO_3)_2$ e l'acetato $Zn\,(C_2H_3O_2)_2$ sono solubili nell'acqua, gli altri si sciolgono negli acidi.

1. **Idrati di potassio KOH e di sodio Na OH.** — Precipitano l'idrato di zinco $Zn\,O_2H_2$ bianco, gelatinoso, solubile in eccesso di reattivo con formazione dello zincato corrispondente:

$$Zn\,O_2\,H_2 + 2\,KOH \rightleftarrows K_2\,Zn\,O_2 + 2\,H_2\,O$$

ciò che dimostra la funzione acida, però molto debole, dell'idrato di zinco.

2. **Idrato ammonico NH_4 OH.** — Precipita pure l'idrato di zinco $Zn\,O_2H_2$, solubile in eccesso di reattivo causa la formazione di ioni complessi di zinco-ammonio $Zn\,(NH_3)_6{}'$. Se

la soluzione di zinco contiene dei sali di ammonio in sufficiente quantità, l'idrato ammonico non produce più alcun precipitato, formando il ione complesso su ricordato.

3. **Acido solfidrico H_2S.** — Le soluzioni acide dei sali di zinco ad acido inorganico non sono precipitate; in quelle neutre precipita solo in parte il solfuro di zinco Zn S bianco:

$$Zn\,Cl_2 + H_2\,S \rightleftarrows 2\,HCl + Zn\,S$$

perchè il solfuro di zinco si scioglie negli acidi inorganici che si formano contemporaneamente. Per la sua insolubilità nell'acido acetico, il solfuro di zinco vien precipitato dall'acido solfidrico nelle soluzioni di acetato di zinco o degli altri sali purchè addizionate di acetato sodico in quantità sufficiente (*).

Dalle soluzioni alcaline dei sali di zinco, contenenti l'anione zincato $Zn\,O_2''$ l'acido solfidrico precipita il solfuro:

$$Zn\,O_2'' + 2\,H_2S = Zn\,S + S'' + 2\,H_2O$$

4. **Solfuro di ammonio $(NH_4)_2\,S$.** — Precipita nelle soluzioni neutre o alcaline, il solfuro di zinco Zn S bianco sporco; la precipitazione è completa a caldo e in presenza di sali di ammonio, che tendono ad opporsi alla formazione di soluzioni colloidali. Il solfuro di zinco è insolubile negli idrati alcalini e nell'acido acetico; si scioglie facilmente negli acidi cloridrico, solforico, nitrico, anche diluiti.

Le reazioni più in uso per la ricerca dello zincoione $Zn^{\cdot\cdot}$ sono basate sulla precipitazione del solfuro di zinco e sul suo comportamento con gli idrati alcalini.

(*) Quando si vuole diminuire l'acidità di una soluzione, si possono sostituire gli acidi minerali presenti con acidi organici, i quali sono meno dissociati e quindi più deboli, ad es. con acido acetico. È sufficiente aggiungere acetato sodico $Na\,C_2H_3O_2$, perchè l'idrogenione dell'acido minerale si unisce con l'anione $C_2H_3O_2'$ formando acido acetico $C_2H_4O_2$ pochissimo dissociato.

XIX.

Bario.

Simbolo: Ba. Peso atomico: 137,37.

È un metallo giallo, molto ossidabile all'aria, che decompone l'acqua alla temperatura ordinaria e brucia con fiamma giallo-verdastra. Tutti i suoi sali derivano dal ione $Ba^{\cdot\cdot}$ bivalente e corrispondono all'ossido di bario $Ba\,O$, capace di fissare, per riscaldamento ad alta temperatura, dell'ossigeno e produrre il perossido $Ba\,O_2$. Tra i sali solubili di bario sono importanti il cloruro $Ba\,Cl_2$ e il nitrato $Ba\,(NO_3)_2$, i quali sono pochissimo solubili nell'alcool assoluto e completamente insolubili in una miscela a volumi eguali di alcool e di etere solforico. Le soluzioni conc. dei sali di bario sono precipitate dall'acido cloridrico e dal nitrico concentrati, causa l'insolubilità del cloruro e del nitrato di bario in questi acidi allo stato di elevata concentrazione.

1. **Idrati di potassio KOH e di sodio Na OH.** — Precipitano dalle soluzioni molto concentrate dei sali di bario, l'idrato $Ba\,O_2\,H_2$ solubile completamente per aggiunta di acqua e di acidi.

2. **Idrato di ammonio NH_4 OH.** — Non fornisce alcun precipitato nelle soluzioni dei comuni sali di bario; ma le soluzioni di borato, fluoruro, fosfato e ossalato di bario negli acidi lasciano in parte precipitare inalterati questi sali per addizione di idrato ammonico, tanto più in assenza di sali ammonici. Ad es. una soluzione di ossalato di bario $Ba\,C_2\,O_4$ nell'acido cloridrico contiene ioni di bario e di acido ossalico:

$$Ba\,C_2\,O_4 + 2\,H^{\cdot} \rightleftarrows Ba^{\cdot\cdot} + (2\,H^{\cdot} + C_2\,O_4'')$$

Se aumenta la concentrazione degli idrogenioni la reazione procede tutta da sinistra a destra, ma se la concentrazione di questi idrogenioni diminuisce si rigenera ossalato di bario. Ora aggiungendo idrato ammonico, gli ossidrilioni di questo reagiscono con gli idrogenioni dell'acido e formano acqua, per conseguenza si separa una certa quantità di ossalato di

bario corrispondente alla diminuita concentrazione degli idrogenioni. La presenza di un eccesso di cloruro ammonico, sale molto dissociato, impedisce fortemente la dissociazione dell'idrato ammonico e la precipitazione del fluoruro, borato, fosfato e ossalato è diminuita.

3. **Carbonato ammonico $(NH_4)_2 CO_3$ e carbonati solubili.** — L'anione CO_3'' dei carbonati solubili precipita nelle soluzioni neutre o basiche del catione $Ba^{\cdot\cdot}$ il carbonato di bario $Ba CO_3$ bianco fioccoso, che per riposo o meglio per riscaldamento diventa cristallino (e quindi di più facile filtrazione). Si scioglie negli acidi diluiti con effervescenza e alquanto nel cloruro ammonico.

4. **Acido solforico $H_2S O_4$ e solfati solubili.** — L'anione SO_4'' provoca la separazione del solfato di bario $Ba SO_4$ bianco, polveroso, pesante, che si può considerare come insolubile nell'acqua (un grammo di $Ba SO_4$ si scioglie, secondo Kohlrausch, in 433.700 litri di acqua). Si separa quindi rapidamente anche se la soluzione del sale di bario è molto diluita o se si adopera come reattivo una soluzione di solfato di calcio, nella quale il numero dei solfatoioni SO_4 non è molto elevato.

La solubilità del solfato di bario negli acidi cloridrico e solforico è minima, e così pure nei composti dell'ammonio; in quest'ultimo caso la solubilità è diminuita dalla presenza di un eccesso di ioni SO_4''. Riscaldato all'ebollizione con una soluzione concentrata di carbonato potassico o sodico, si decompone secondo la reazione riversibile:

$$Ba SO_4 + K_2 CO_3 \rightleftarrows K_2 SO_4 + Ba CO_3$$

che diventa completa se si rinnova ogni tanto la soluzione del carbonato alcalino o se si riscalda sino a fusione il solfato di bario secco con carbonato sodico anidro.

5. **Ossalato ammonico $(NH_4)_2 C_2O_4$.** — Se la soluzione del sale di bario non è molto diluita si separa l'ossalato di bario $Ba C_2O_4$ bianco, polveroso, alquanto solubile nell'acqua e assai più negli acidi cloridrico, nitrico e nell'acido acetico caldo.

6. **Acido fluosilicico $H_2 Si F_6$.** — Fa precipitare il fluosilicato di bario $Ba Si F_6$ bianco, cristallino, pesante; se la so-

luzione del sale di bario è diluita la separazione avviene solo dopo riposo o non si produce, perchè il fluosilicato di bario è alquanto solubile nell'acqua. Si facilita la separazione aggiungendo dell'alcool, nel quale è insolubile.

7. **Cromato di potassio $K_2 Cr O_4$.** — Dalle soluzioni neutre o leggermente ammoniacali dei sali di bario separa il cromato di bario $Ba Cr O_4$ giallo chiaro, quasi insolubile nell'acqua fredda e nei sali ammoniacali, solubile negli acidi cloridrico e nitrico. In presenza di acetato sodico o di acido acetico libero, il bicromato potassico $K_2 Cr_2 O_7$ separa pure il cromato di bario secondo la reazione:

$$Cr_2 O_7'' + 2 Ba^{\cdot\cdot} + H_2 O \rightleftarrows 2 Ba Cr O_4 + 2 H^{\cdot}$$

la quale è completa solo quando la concentrazione degli idrogenioni è molto piccola, come si ha aggiungendo acetato sodico.

La separazione del catione $Ba^{\cdot\cdot}$ dagli altri cationi si fonda generalmente sulla precipitazione con il carbonato ammonico o con l'acido solforico.

XX.

Stronzio

Simbolo: Sr. Peso atomico: 87,63.

È un metallo simile al bario, che decompone l'acqua alla temperatura ordinaria con sviluppo di idrogeno e brucia con fiamma rossa-scarlatto. I suoi sali corrispondono al catione bivalente $Sr^{\cdot\cdot}$ e derivano dall'ossido $Sr O$; sono quasi tutti incolori e fra quelli solubili nell'acqua ricordiamo il cloruro $Sr Cl_2$ e il nitrato $Sr (NO_3)_2$. Quest'ultimo si scioglie pochissimo nell'alcool assoluto ed è completamente insolubile in una miscela a volumi eguali di alcool ed etere; il cloruro è assai più solubile nell'alcool assoluto.

1. **Idrati di potassio KOH, di sodio $Na OH$ e di ammonio $NH_4 OH$.** — Agiscono come pei sali di bario; l'idrato di stronzio $Sr O_2H_2$ è meno solubile nell'acqua dell'idrato di bario. Dalle soluzioni acide di borato, fluoruro, fosfato e os-

salato di stronzio, per addizione di idrato ammonico, si precipitano parzialmente e inalterate queste sostanze (vedi pagina 128, n° 2).

2. **Carbonato di ammonio $(NH_4)_2 CO_3$ e carbonati solubili.** — Come per i sali di bario; il carbonato di stronzio $Sr CO_3$ è meno solubile nelle soluzioni dei sali di ammonio di quello di bario.

3. **Acido solforico $H_2 S O_4$ e solfati solubili.** — Separano il solfato di stronzio $Sr SO_4$ bianco, cristallino, più solubile nell'acqua del solfato di bario; si scioglie in notevole quantità negli acidi cloridrico e solforico bollenti. La precipitazione avviene anche con una soluzione di solfato di calcio, ma solo dopo riposo. L'alcool favorisce la precipitazione del solfato di stronzio. Fatto bollire con soluzioni concentrate di un carbonato alcalino si trasforma in carbonato $Ba CO_3$.

4. **Ossalato ammonico $(NH_4)_2 C_2 O_4$.** — Come per i sali di bario; l'ossalato di stronzio $Sr C_2 O_4$ è meno solubile nell'acqua e nell'acido acetico dell'ossalato baritico.

5. **Acido fluosilicico $H_2 Si F_6$.** — Se la soluzione non è molto concentrata non si ha alcun precipitato, perchè il fluosilicato di stronzio $Sr Si F_6$ è alquanto solubile nell'acqua; l'alcool favorisce la separazione.

6. **Cromato potassico $K_2 Cr O_4$.** — Nelle soluzioni neutre o alcaline molto diluite dei sali di stronzio non si produce alcun precipitato; con soluzioni più concentrate si separa il cromato di stronzio $Sr Cr O_4$ giallo chiaro, solubile negli acidi, compreso l'acetico. Il bicromato potassico non precipita quindi i sali di stronzio, neanche in presenza di acetato sodico.

Nell'analisi sistematica la separazione del catione $Sr^{\cdot\cdot}$ è basata sulla precipitazione allo stato di carbonato.

XXI.

Calcio.

Simbolo: Ca. Peso atomico: 40,07.

È un metallo giallo pallido, che decompone l'acqua alla temperatura ordinaria e brucia con fiamma giallo-rossastra. I suoi sali, generalmente incolori, corrispondono al catione bivalente $Ca^{\cdot\cdot}$ e fra quelli più solubili nell'acqua ricordiamo il cloruro $Ca\,Cl_2$ e il nitrato $Ca\,(NO_3)_2$. Entrambi questi sali si sciolgono nell'alcool assoluto o in una miscela di alcool e di etere a volumi eguali.

1. **Idrati di potassio KOH, di sodio Na OH e di ammonio NH_4 OH.** — Come per i sali di bario; l'idrato di calcio è ancor più solubile in acqua dell'idrato di stronzio. Le soluzioni di borato, fluoruro, fosfato e ossalato di calcio, quando sono addizionate di idrato ammonico, per le ragioni dette nel caso del bario (pag. 128, n° 2), precipitano questi sali inalterati; la precipitazione non è completa ed è diminuita dalla presenza di sali d'ammonio.

2. **Carbonato ammonico $(NH_4)_2\,CO_3$ e carbonati solubili.** — Come per i sali di bario; il carbonato di calcio $Ca\,CO_3$ è dapprima bianco fioccoso, dopo qualche tempo o meglio per riscaldamento passa allo stato cristallino. È alquanto solubile nel cloruro ammonico, se non vi è presenza di carbonato ammonico in eccesso.

3. **Acido solforico $H_2\,SO_4$ e solfati solubili.** — Il ione SO_4'' precipita il catione $Ca^{\cdot\cdot}$ solo da soluzioni concentrate, allo stato di solfato di calcio $Ca\,SO_4$ (+ $2\,H_2O$) bianco, che si scioglie alquanto nell'acqua (1 p. in circa 500 p. di acqua), tanto più se sono presenti degli acidi. Essendo insolubile nell'alcool, questa sostanza lo precipita dalle sue soluzioni acquose. Il solfato di calcio, a differenza del bario e dello stronzio, non fornisce alcun precipitato nelle soluzioni dei sali di calcio. Per ebollizione con carbonato sodico il solfato di calcio viene trasformato in carbonato.

4. **Ossalato ammonico** $(NH_4)_2 C_2 O_4$. — Nelle soluzioni neutre o alcaline dei composti di calcio il reattivo precipita l'ossalato $Ca C_2 O_4$ bianco cristallino; nelle soluzioni molto diluite il precipitato si forma solo dopo riposo. L'ossalato di calcio è insolubile nell'acqua, nell'acido acetico, nell'idrato ammonico e nei sali di ammonio; si scioglie con facilità nell'acido cloridrico e nitrico.

5. **Acido fluosilicico** $H_2 Si F_6$. — A differenza del bario e dello stronzio non si ha alcun precipitato, anche in presenza di alcool.

6. **Cromato potassico** $K_2 Cr O_4$. — Nelle soluzioni molto concentrate precipita il cromato di calcio $Ca Cr_2 O_4$, meglio per aggiunta di alcool; le soluzioni normalmente diluite non vengono precipitate; la presenza di acido acetico impedisce la precipitazione, anche se si aggiunge dell'alcool. Il bicromato potassico $K_2 Cr_2 O_7$ non dà alcun precipitato.

Nell'analisi sistematica si separano i cationi di $Ca^{\cdot\cdot}$ trasformandoli in carbonato e nell'ossalato.

XXII.

Magnesio.

Simbolo: Mg. Peso atomico: 24,32.

È un metallo bianco argenteo, che decompone l'acqua lentamente alla temperatura ordinaria, trasformandosi in idrato; si scioglie nell'acido cloridrico e nel solforico con sviluppo di idrogeno. Scaldato al rosso, brucia con fiamma bianca, molto brillante formando l'ossido Mg O. Dà origine ad una sola serie di composti corrispondenti al catione $Mg^{\cdot\cdot}$ bivalente. I suoi sali sono quasi tutti bianchi; fra i più solubili nell'acqua ricordiamo il cloruro $Mg Cl_2$, il solfato $Mg S O_4$, il nitrato $Mg (NO_3)_2$, ecc. Molti sali subiscono la dissociazione idrolitica; il cloruro di magnesio ad es. si idrolizza a caldo formando cloruro basico insolubile nell'acqua:

$$2 (Mg^{\cdot\cdot} + 2 Cl') + H_2O \rightleftarrows 2 H Cl + Mg_2 O Cl_2$$

ma solubile negli acidi.

1. **Idrati di potassio KOH, di sodio Na OH e di bario Ba (OH)$_2$.** — Precipitano l'idrato di magnesio Mg (OH)$_2$ bianco gelatinoso; la reazione è favorita dal riscaldamento.

2. **Idrato ammonico NH$_4$ OH.** — Precipita l'idrato di magnesio Mg (OH)$_2$ bianco gelatinoso, ma la precipitazione è incompleta; in presenza di sali di ammonio la reazione riversibile:

$$Mg^{\cdot\cdot} + 2(NH^{\cdot}_4 + OH') \rightleftarrows Mg\,(OH)_2 + 2\,NH^{\cdot}_4$$

non avviene da sinistra verso destra, perchè aumentando la concentrazione dei cationi di ammonio resta diminuita la dissociazione dell'idrato ammonico e quindi la formazione dell'idrato di magnesio, il quale, come dicemmo, è alquanto solubile nell'acqua (vedi inoltre la nota a pag. 116).

La soluzione negli acidi del fosfato magnesico-ammonico Mg NH$_4$ PO$_4$ addizionata di idrato ammonico, lascia separare in parte il fosfato magnesico-ammonico inalterato, perchè le reazioni riversibili:

$$Mg\,NH_4\,PO_4 + H^{\cdot} \rightleftarrows Mg^{\cdot\cdot} + NH^{\cdot}_4 + HPO_4''$$

$$Mg\,NH_4\,PO_4 + 2\,H^{\cdot} \rightleftarrows Mg^{\cdot\cdot} + NH^{\cdot}_4 + H_2\,PO_4'$$

si producono nel senso da destra verso sinistra, quando venga diminuita la concentrazione degli idrogenioni liberati dall'acido solvente, ad es. per addizione di idrato ammonico, i cui ossidrilioni si combinano con gli idrogenioni formando acqua.

3. **Carbonati di potassio K$_2$ CO$_3$, di sodio Na$_2$ CO$_3$ e di ammonio (NH$_4$)$_2$ CO$_3$.** — Precipitano un carbonato basico bianco, di composizione variabile a seconda della temperatura e della concentrazione della soluzione. La precipitazione è impedita da un eccesso di sali d'ammonio.

4. **Fosfato bisodico Na$_2$ HPO$_4$.** — Precipita il fosfato Mg HPO$_4$ bianco gelatinoso, alquanto solubile nell'acqua. In presenza di idrato ammonico e di cloruro ammonico (*) si separa il fosfato magnesico-ammonico Mg NH$_4$ PO$_4$, bianco cristallino:

(*) Il cloruro ammonico è aggiunto per impedire la precipitazione dell'idrato di magnesio, come è detto più sopra nel paragrafo 2.

$$Mg^{\cdot\cdot} + NH^{\cdot}_4 + HPO_4'' \rightleftarrows Mg\,NH_4\,PO_4 + H^{\cdot}$$

poco solubile nell'acqua, assai meno in quella ammoniacale, facilmente solubile negli acidi, compreso l'acido acetico. Se la soluzione del sale di magnesio è molto diluita, il precipitato si forma per riposo; lo sfregamento delle pareti del recipiente con un agitatore di vetro facilita la sua separazione.

È quest'ultima la reazione più adoperata per la ricerca dei cationi di $Mg^{\cdot\cdot}$ nell'analisi sistematica.

XXIII.

Potassio.

Simbolo: K. Peso atomico: 39,10.

È un metallo bianco, che decompone l'acqua alla temperatura ordinaria con sviluppo di idrogeno. Brucia con colorazione violetta. I suoi sali corrispondono al catione $K^{\cdot}$ monovalente e sono generalmente incolori; quasi tutti si sciolgono nell'acqua.

1. **Acido cloroplatinico $H_2\,Pt\,Cl_6$.** — Precipita nelle soluzioni acide e concentrate il cloroplatinato potassico $K_2\,Pt\,Cl_6$ giallo cristallino; se la soluzione è diluita giova strofinare con un agitatore di vetro le pareti del recipiente e aggiungere un doppio volume di alcool assoluto, nel quale il cloroplatinato di potassio è insolubile. Si può anche sciogliere il sale di potassio in alcool addizionato di un po' d'acqua se è necessario, e aggiungere il reattivo. Il cloroplatinato di potassio è alquanto solubile nell'acqua e assai più negli alcali.

Il ioduro potassico non forma con il reattivo il cloroplatinato, ma l'acido cloroplatinico viene ridotto in acido cloroplatinoso, con liberazione di iodo:

$$Pt\,Cl_6'' + 2\,I' = Pt\,Cl_4'' + 2\,Cl' + I_2$$

Il liquido si colora in bruno, ma non si forma alcun precipitato, poichè il cloroplatinito di potassio è molto solubile nell'acqua. Nel caso della presenza del ione ioduro I', prima di aggiungere l'acido cloroplatinico, è necessario sostituire

il ione ioduro mediante il cloroione Cl′, trattando con acqua di cloro in presenza di acido cloridrico.

2. **Acido tartarico $C_4 H_6 O_6$.** — Nelle soluzioni neutre e concentrate dà un precipitato bianco cristallino di tartrato acido potassico $C_4 H_5 KO_6$, alquanto solubile nell'acqua, assai più negli alcali e negli acidi minerali, insolubile nell'acido acetico. Se la soluzione contiene acidi minerali liberi, si deve aggiungere acetato sodico. Le soluzioni diluite dei sali di potassio precipitano solo dopo qualche tempo o per strofinamento con un agitatore di vetro lungo le pareti del recipiente.

L'acido tartarico può sostituirsi vantaggiosamente con una soluzione di tartrato acido di sodio $Na C_4 H_5 O_6$, salvo in presenza di borati, perchè si forma in questo caso del borotartrato potassico molto solubile.

3. **Acido fluosilicico $H_2 Si F_6$.** — Nelle soluzioni concentrate precipita il fluosilicato di potassio $K_2 Si F_6$ bianco gelatinoso, poco solubile nell'acqua; la precipitazione è facilitata dall'aggiunta di alcool, in cui il precipitato è insolubile.

4. **Cobaltonitrito di sodio $Na_3 Co (NO_2)_6$** (*). — Preparato di fresco precipita nelle soluzioni neutre dei sali di potassio, il cobaltinitrito potassico $K_3 Co (NO_2)_6$, giallo cristallino. Le soluzioni diluite precipitano solo dopo riposo; quelle alcaline debbono essere acidificate con acido acetico e le soluzioni acide vanno neutralizzate con carbonato sodico.

(*) Il reattivo si prepara aggiungendo a 2 cc. di una soluzione di nitrito sodico $Na NO_2$ da 5 a 6 goccie di una soluzione al 10 % di nitrato di cobalto $Co (NO_3)_2$ e circa un cc. di acido acetico (vedi cobalto, pag. 124, n° 5). Si ottiene un liquido giallo aranciato.

XXIV.

Sodio.

Simbolo: Na. Peso atomico: 23.

È simile al potassio, ma brucia con fiamma gialla. I suoi sali corrispondono al catione Na· monovalente e sono generalmente incolori e solubili nell'acqua.

1. **Acido tartarico $C_4 H_4 O_6$ e acido cloroplatinico $H_2 Pt Cl_6$.** — Nessun precipitato, poichè il tartrato acido di sodio $C_4 H_5 Na O_6$ e il cloroplatinato sodico $Na_2 Pt Cl_6$ sono molto solubili nell'acqua; quest'ultimo si scioglie anche nell'alcool.

2. **Acido fluosilicico $H_2 Si F_6$.** — Nelle soluzioni conc. separa il fluosilicato sodico $Na_2 Si F_6$ bianco, gelatinoso, che, essendo alquanto solubile nell'acqua, non si forma nelle soluzioni diluite.

3. **Piroantimoniato bipotassico $K_2 H_2 Sb_2 O_7$.** — Nelle soluzioni neutre o alcaline precipita il piroantimoniato bisodico $Na_2 H_2 Sb_2 O_7$ bianco, cristallino; la precipitazione avviene meglio per riposo e strofinando le pareti del recipiente con un agitatore di vetro.

4. **Acetato di uranile $U O_2 (C_2 H_3 O_2)_2$.** — Se alla soluzione di un sale di sodio molto concentrata si aggiunge una soluzione acetica di acetato di uranile, si ottiene, anche in presenza di potassio, un acetato doppio di sodio e uranile $Na (U O_2) (C_2 H_3 O_2)_3$, che osservato al microscopio (*) si pre-

---

(*) L'*analisi microchimica*, grazie ai lavori di Lehmann, Streng, Behrens, Frey, Pozzi-Escot ed altri, è oggi di grande aiuto al chimico analista, perchè permette il riconoscimento di piccole quantità di sostanze, non percettibili con le ordinarie reazioni. Essa è basata sulla proprietà delle sostanze di cristallizzare, quando si trovano nelle stesse condizioni, in identiche forme cristalline, le quali sono sovente caratteristiche. Nella pratica si depone mediante una pipetta una goccia della soluzione da saggiare sopra il vetrino porta-oggetti e poi vicino una goccia del reattivo; con un filo di platino si uniscono le due goccie e si abbandona la miscela alla cristallizzazione, la quale può facilitarsi concentrando il liquido con il riscaldamento a bassa

senta in bei cristalli tetraedrici, regolari, colorati in giallo-verdastro. La reazione si può effettuare nel seguente modo: si evapora la soluzione del sale di sodio sino a secchezza, il residuo si scioglie in qualche goccia di acqua; una goccia di questa soluzione, posta sopra la lastrina porta-oggetti di un microscopio, si addiziona di una goccia di acetato di uranile in soluzione decinormale (p. 21,13 disciolti in 1000 cc. di acqua), ricoprendo con la lastrina copri-oggetti. Immediatamente o per evaporazione si ottiene l'acetato doppio con i suoi cristalli caratteristici.

XXV.

Litio.

Simbolo: Li. Peso atomico: 6,94.

Molto simile al potassio e al sodio; brucia con fiamma rossa carmino, forma sali quasi tutti incolori e solubili nell'acqua, i quali corrispondono al catione $Li^{\cdot}$ monovalente. L'acido tartarico e il cloroplatinico non precipitano i sali di litio; il fosfato bisodico $Na_2 HPO_4$ nelle soluzioni alcaline, conc. e calde separa il fosfato neutro $Li_3 PO_4$ bianco cristallino:

$$3\,Li^{\cdot} + H\,PO_4'' = Li_3\,PO_4 + H^{\cdot}$$

solubile negli acidi.

---

temperatura. Per avere dei cristalli netti è necessario che la cristallizzazione avvenga lentamente. Si copre allora con il vetrino copri-oggetti e si osserva la forma e il colore dei cristalli ad un microscopio di debole ingrandimento (da 50 a 300 diametri).

XXVI.

Ammonio.

Le proprietà del gruppo atomico $-NH_4$, che prende il nome di *ammonio* e viene considerato come un metallo, sono simili a quelle del potassio. Le sue combinazioni contengono il catione complesso $NH_4^{\cdot}$ monovalente e sono volatili per riscaldamento. La maggior parte sono incolore e solubili nell'acqua.

1. **Acido cloroplatinico H_2 Pt Cl_6.** — Precipita il cloroplatinato di ammonio $(NH_4)_2$ Pt Cl_6 giallo, cristallino, poco solubile nell'acqua, insolubile nell'alcool, il quale facilita quindi la sua separazione.

2. **Acido tartarico C_4 H_6 O_6.** — Solo nelle soluzioni concentrate si forma un precipitato bianco, cristallino di tartrato acido d'ammonio NH_4 C_4 H_5 O_6, solubile alquanto nell'acqua, assai più negli alcali e negli acidi minerali. L'aggiunta di acetato sodico e lo strofinamento delle pareti del recipiente con un agitatore di vetro favorisce la sua formazione.

3. **Idrati di potassio KOH e di sodio Na OH.** — Riscaldando un sale di ammonio con il reattivo si sviluppa ammoniaca gasosa:

$$NH_4\,Cl + KOH = K\,Cl + NH_3 + H_2O$$

riconoscibile all'odore o perchè azzurrisce una cartina di tornasole rossa tenuta sospesa nei vapori. Invece degli idrati di potassio e di sodio si possono adoperare anche quelli di calcio e di bario.

4. **Reattivo di Nessler** (*). — Nelle soluzioni contenenti il catione ammonio $NH^{\cdot}_4$, il reattivo aggiunto in eccesso

---

(*) Il reattivo di Nessler si prepara nel modo seguente: 6 gr. di cloruro mercurico si sciolgono in 80 cc. di acqua a 80° C, si aggiungono 7,4 gr. di ioduro potassico sciolti in 50 cc. di acqua e, dopo raffreddamento, si filtra; il ioduro mercurico separato, dopo lavaggio con acqua fredda, si scioglie in una soluzione di 5 gr. di ioduro potassico in 20 cc. di acqua. La

produce un precipitato bruno di ioduro di ossidimercuriammonio:

$$2K_2HgI_4 + NH_4OH + 3NaOH = NH_2.Hg_2O.I + 4KI + 3NaI + 3H_2O$$

Se la quantità dei sali ammonici è piccolissima si produce solo una colorazione gialla, che diventa bruno-giallastra dopo qualche ora. La reazione è molto sensibile e si utilizza ad es. nella ricerca dell'ammoniaca nelle acque potabili.

---

soluzione risultante è addizionata di 20 gr. di idrato sodico sciolto in poca acqua e poi diluito con 100 cc. di acqua. La soluzione, diventata limpida per riposo, ha un color giallastro assai debole; va conservata all'oscurità. Essa contiene il iodomercurato potassico K_2HgI_4.

CAPITOLO VI.

Le reazioni degli anioni.

Nello studio delle principali reazioni analitiche presentate dagli anioni più importanti noi seguiamo un ordine che, se non è perfettamente razionale, presenta grandi vantaggi dal punto di vista didattico. Raggruppiamo cioè gli anioni secondo il metalloide principale in essi contenuto, e cioè studiamo prima gli anioni formati dal fluoro e poi successivamente quelli contenenti come elemento essenziale: il cloro, il bromo, il iodo, lo zolfo, l'azoto, il fosforo, il boro, il carbonio e il silicio, tralasciando quelli contenenti l'arsenico, l'antimonio o altri elementi, che furono già studiati nel capitolo precedente.

I.

Acido fluoridrico: HF.

È un gas incoloro, che a temperature inferiori ai 20° si trasforma in un liquido volatile, il quale spande nell'aria pensi fumi bianchi, dall'odore pungente e velenosi. È un acido molto energico, assai solubile nell'acqua; va conservato in boccie di guttaperca, intaccando il vetro e tutti i metalli, salvo il platino e il piombo.

I suoi sali, cioè i fluoruri, sono molto stabili sotto l'azione del calore; sono solubili nell'acqua i fluoruri dei metalli alcalini, dell'argento, alluminio, stagno, nichel, cobalto e antimonio. Alcuni fluoruri si sciolgono nell'acido fluoridrico, formando dei composti complessi molto stabili, come l'acido argentofluoridrico $HAg\,F_2$.

1. **Acido solforico $H_2\,SO_4$.** — L'acido solforico conc. decompone a caldo i fluoruri metallici sviluppando acido fluoridrico:

$$Ca\,F_2 + H_2\,SO_4 = 2\,HF + Ca\,SO_4$$

Se la reazione ha luogo in un tubo di vetro, l'acido fluoridrico intacca il vetro, formando fluoruro di silicio volatile:

$$Si\,O_2 + 4\,HF = Si\,F_4 + 2\,H_2\,O$$

oltre a diversi fluoruri e a fluosilicati dei metalli costituenti il vetro (sodio, potassio, calcio). Invece di acido solforico si può adoperare anche bisolfato potassico:

$$Ca\,F_2 + 2\,KHSO_4 = 2\,HF + K_2\,SO_4 + Ca\,SO_4$$

ma in questo caso si deve riscaldare ad alta temperatura.

2. **Cloruro di bario $Ba\,Cl_2$.** — Nelle soluzioni contenenti l'anione fluoro F′ monovalente produce un precipitato bianco, voluminoso di fluoruro di bario $Ba\,F_2$, solubile in molto acido cloridrico e nitrico e nei sali di ammonio.

3. **Cloruro di calcio $Ca\,Cl_2$.** — In presenza dell'anione fluoro F′ precipita il fluoruro di calcio $Ca\,F_2$ bianco, gelatinoso, difficilmente solubile nell'acido cloridrico e nel nitrico, alquanto solubile nei sali di ammonio. Le soluzioni acide del fluoruro di calcio (e così pure quelle del fluoruro di bario) sono parzialmente precipitate dall'idrato ammonico (vedi a pag. 132, n° 1).

II.

Acido cloridrico: H Cl.

È un gas incoloro, d'odore pungente, che fuma all'aria libera; è assai solubile nell'acqua e la soluzione acquosa costituisce l'acido cloridrico del commercio. I cloruri metallici, salvo quelli di argento, di piombo ed il cloruro mercuroso, sono solubili nell'acqua; essi sono molto stabili sotto l'azione del calore.

1. **Acido solforico $H_2\,SO_4$.** — L'acido solforico conc. decompone per riscaldamento i cloruri liberando acido cloridrico:

$$H_2\,SO_4 + Na\,Cl = Na\,H\,SO_4 + H\,Cl$$

riconoscibile all'odore, ai fumi bianchi che produce a contatto dell'aria e meglio in presenza di ammoniaca (bastoncino di vetro intriso nell'idrato ammonico).

2. **Ossidanti**. — Per azione degli ossidanti l'acido cloridrico si decompone mettendo il cloro in libertà. Così scaldando un cloruro con acido solforico e perossido di manganese si sviluppa cloro:

$$2NaCl + 2H_2SO_4 + MnO_2 = Cl_2 + Na_2SO_4 + MnSO_4 + 2H_2O$$

il quale possiede un color giallo verdastro, odore sgradevole, e decolora una cartina imbevuta in una soluzione molto diluita di indaco. Se sul recipiente ove il cloro si svolge si pone un pezzo di carta da filtro intriso nella miscela seguente:

soluzione acquosa satura di anilina . . .	10 cc.
» » » di ortotoluidina .	2 »
acido acetico	3 »

si forma tosto, in presenza anche di traccie di cloro, una colorazione violacea, quasi nera.

Adoperando come agente ossidante una miscela di bicromato potassico e acido solforico conc., che si fa agire a caldo sopra un cloruro solido, si formano dei vapori rosso bruni di cloruro di cromile CrO_2Cl_2:

$$K_2Cr_2O_7 + 4KCl + 3H_2SO_4 = 2CrO_2Cl_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$

solubile nell'acqua con formazione di acido bicromico e acido cloridrico:

$$2CrO_2Cl_2 + 3H_2O = H_2Cr_2O_7 + 4HCl$$

Se il cloruro e il bicromato sono in soluzione, non si forma il cloruro di cromile, ma si sviluppa cloro.

3. **Nitrato di argento $AgNO_3$.** — Nelle soluzioni contenenti l'anione cloro Cl' monovalente separa il cloruro d'argento bianco caseoso (vedi pag. 72, n° 1).

III.

Acido ipocloroso: H Cl O.

Si conosce solo allo stato di soluzione, che si decompone facilmente in ossigeno e acido cloridrico.

I suoi sali, gli ipocloriti, sono anch'essi poco stabili; per riscaldamento si trasformano in clorati:

$$3\,K\,Cl\,O = 2\,K\,Cl + K\,Cl\,O_3$$

e trattati con acidi svolgono cloro:

$$K\,Cl\,O + 2\,H\,Cl = K\,Cl + H_2\,O + Cl_2$$

per cui gli ipocloriti sono agenti decoloranti molto energici, specie in presenza di acidi: una cartina azzurra di indaco viene immediatamente decolorata.

1. **Mercurio Hg.** — L'acido ipocloroso libero messo in presenza di mercurio metallico forma dell'ossicloruro mercurico $Hg_2\,Cl_2\,O$, bruno, insolubile nell'acqua, ma solubile nell'acido cloridrico. Il cloro libero invece forma cloruro mercuroso Hg Cl, bianco, insolubile nell'acqua e nell'acido cloridrico.

2. **Nitrato d'argento Ag NO_3.** — Precipita il catione Cl O′ allo stato di cloruro d'argento Ag Cl, perchè l'ipoclorito di argento Ag Cl O si decompone immediatamente in clorato d'argento solubile e in cloruro d'argento insolubile:

$$3\,(Ag^{\cdot} + Cl\,O') = 2\,Ag\,Cl + (Ag^{\cdot} + Cl\,O_3')$$

3. **Ioduro potassico K I e salda d'amido.** — Si manifesta a contatto con gli ipocloriti una colorazione azzurra dovuta al iodo che si libera dal ioduro potassico:

$$2\,I' + Cl\,O' + H_2\,O = 2\,I + Cl' + 2\,OH'$$

e reagisce con l'amido formando ioduro di amido dal colore azzurro.

IV.

Acido clorico: $HClO_3$

Instabilissimo allo stato libero, è meglio conosciuto nei suoi sali, i clorati, assai stabili alla temperatura ordinaria e tutti solubili nell'acqua. Le soluzioni si distinguono da quelle degli ipocloriti perchè non agiscono direttamente da ossidanti. In presenza di acido cloridrico, l'acido clorico si decompone con sviluppo di cloro:

$$HClO_3 + 5HCl = 3Cl_2 + 3H_2O$$

I clorati per riscaldamento svolgono ossigeno e si trasformano nei corrispondenti perclorati:

$$2KClO_3 = KCl + KClO_4 + O_2$$

1. **Acido solforico H_2SO_4.** — I clorati scaldati con acido solforico conc. danno biossido di cloro ClO_2:

$$3KClO_3 + 2H_2SO_4 = 2KHSO_4 + KClO_4 + H_2O + 2ClO_2$$

gas giallo verdastro, d'odore sgradevole, che esplode facilmente. I perclorati non sono decomposti dall'acido solforico.

2. **Nitrato d'argento $AgNO_3$.** — Nessun precipitato, essendo il clorato d'argento $AgClO_3$ solubile nell'acqua.

3. **Idrogeno nascente.** — Riduce i clorati in cloruri; in soluzione acida la riduzione si effettua con zinco e acido solforico diluito oppure con anidride solforosa, in soluzione alcalina si adopera polvere di zinco o la lega di Devarda (pag. 35).

V.

Acido bromidrico: HBr.

Gas incoloro, d'odore sgradevole, che fuma a contatto dell'aria ed è assai solubile nell'acqua. I bromuri, eccetto quelli di piombo, argento e il mercuroso, sono solubili nell'acqua.

1. **Acido solforico H_2SO_4.** — Scaldando un bromuro solido o in soluzione concentrata con acido solforico concen-

trato, si sviluppa acido bromidrico, inquinato da anidride solforosa e da vapori rossi di bromo:

$$3\,KBr + 4\,H_2SO_4 = HBr + 3\,KHSO_4 + Br_2 + 2\,H_2O + SO_2$$

2. **Ossidanti**. — Per azione degli ossidanti l'acido bromidrico si decompone liberando bromo; così riscaldando con acido solforico conc. un miscuglio di un bromuro con perossido di manganese, si svolgono vapori rosso bruni di bromo:

$$2\,KBr + MnO_2 + 2\,H_2SO_4 = Br_2 + K_2SO_4 + MnSO_4 + 2\,H_2O$$

riconoscibile al colore o con un pezzo di carta da filtro imbevuta nel reattivo di Schiff (*), che si colora in rosso (Guareschi).

3. **Nitrato di argento $AgNO_3$.** — Precipita l'anione Br' allo stato di bromuro d'argento $AgBr$, giallo chiaro, caseoso, solubile nell'idrato ammonico, nel cianuro potassico e nel tiosolfato sodico, insolubile nell'acido nitrico.

4. **Acqua di cloro Cl_2.** — Libera il bromo dalle soluzioni dei bromuri:

$$2\,Br' + Cl_2 = 2\,Cl' + Br_2$$

Agitando il liquido con solfuro di carbonio questo scioglie il bromo e si colora in giallo.

VI.

Acido bromico: $HBrO_3$.

Si conosce poco allo stato di soluzione acquosa, assai più nei suoi sali, i bromati, i quali si sciolgono facilmente nell'acqua, ad eccezione di quelli di piombo, argento e del bro-

(*) Il reattivo di Schiff è una soluzione di fucsina decolorata con acido solforoso. Secondo Denigès il reattivo adatto per la ricerca del bromo si prepara immergendo della carta da filtro in un litro di soluzione di fucsina al millesimo, addizionato di 10 cc. di bisolfito sodico liquido a 30°-33° Baumè e di 20 cc. di acido cloridrico conc. (d = 1,18). Le cartine si conservano in un recipiente ben chiuso.

mato mercuroso. L'*acido solforico* conc. li decompone per riscaldamento con sviluppo di bromo e di ossigeno. Il *nitrato d'argento* precipita il bromato d'argento, caseoso, solubile nell'idrato ammonico, poco solubile nell'acido nitrico.

VII.

Acido iodidrico: HI.

Gas incoloro, d'odore soffocante, che fuma all'aria ed è molto solubile nell'acqua. I ioduri sono per la massima parte solubili nell'acqua, eccetto quelli di piombo, argento, mercurio, ecc.

1. **Acido solforico H_2SO_4.** — Con acido solforico conc. i ioduri solidi o in soluzione concentrata si decompongono con sviluppo di vapori violetti di iodo, proveniente dalla decomposizione dell'acido iodidrico liberato.

2. **Ossidanti.** — Decompongono l'acido iodidrico sviluppando iodo; così riscaldando con acido solforico conc. la miscela di un ioduro e perossido di manganese, si libera iodo allo stato di vapori violetti. Una cartina imbevuta nella salda d'amido ed esposta ai vapori di iodo si colora in azzurro, per formazione di ioduro d'amido.

3. **Nitrato d'argento $AgNO_3$.** — Separa il ione I′ monovalente allo stato di ioduro d'argento Ag I, giallo, caseoso, insolubile nell'acido nitrico, pochissimo nell'idrato ammonico, assai solubile nel cianuro potassico e nel tiosolfato di sodio.

4. **Acqua di cloro Cl_2.** — Separa il iodo dalle soluzioni dei ioduri; agitando il liquido con solfuro di carbonio, questo scioglie il iodo con colorazione violetta.

5. **Acido nitroso HNO_2.** — Se si tratta la soluzione di un ioduro con acido nitroso, cioè con una miscela di nitrito sodico e acido solforico, si libera il iodo:

$$I' + NO_2' + 2H^{\cdot} = I + NO + H_2O$$

che si può sciogliere nel solfuro di carbonio. I cloruri e i bromuri, in identiche condizioni, non liberano l'alogeno.

VIII.

Acido iodico: HIO_3.

È conosciuto specialmente nei suoi sali, i iodati, i quali si ottengono per azione del iodo sugli idrati metallici, a caldo. Sono solubili nell'acqua solo i iodati alcalini, gli altri sono punto o poco solubili. Per riscaldamento i iodati formano il ioduro corrispondente con sviluppo di ossigeno. Il *nitrato di argento* precipita il ione iodato IO_3 allo stato di iodato d'argento $AgIO_3$ bianco, caseoso, solubile nell'idrato ammonico, poco solubile nell'acido nitrico. Scaldati con *acido solforico* non liberano il iodo a differenza dei ioduri.

IX.

Acido solfidrico: H_2S.

L'acido solfidrico è un gas incoloro, d'odore caratteristico di ova putride, solubile nell'acqua; la soluzione funziona da acido molto debole e si ossida facilmente all'aria, depositando dello zolfo amorfo. I solfuri, eccetto quelli dei metalli alcalini e alcalino-terrosi, sono insolubili nell'acqua, ma si sciolgono negli acidi; quelli attaccati dall'acido cloridrico sviluppano acido solfidrico. Per azione dell'acido nitrico, l'acido solfidrico che si sviluppa è ossidato e libera zolfo amorfo, il quale può ossidarsi e passare allo stato di acido solforico. Alcuni solfuri, come quelli di mercurio, di oro, ecc., sono disciolti solo dall'acqua regia.

I solfuri non attaccati dall'acido cloridrico, come quelli di piombo, argento, ecc. sviluppano acido solfidrico solo in presenza di idrogeno nascente. Si deve in questo caso mescolare il solfuro insolubile con limatura di alluminio e trattare con acido cloridrico diluito, oppure riscaldare sino a fusione il solfuro con idrato sodico solido, il quale passa allo stato di solfuro solubile; trattando la massa fusa con acqua si può caratterizzare l'acido solfidrico nella soluzione con le sue reazioni caratteristiche, ad es. quella descritta sotto il n. 3.

I polisolfuri, sotto l'azione di acido cloridrico o solforico, sviluppano acido solfidrico e dànno contemporaneamente un deposito di zolfo:

$$(NH_4)_2\,S_n + 2\,H\,Cl = 2\,N\,H_4\,Cl + H_2\,S + S_{n-1}$$

1. **Acetato di piombo $Pb\,(C_2H_3O_2)_2$.** — Precipita gli anioni S'' e $H\,S'$ allo stato di solfuro di piombo $Pb\,S$ nero, insolubile negli acidi diluiti (vedi pag. 77).

2. **Nitrato d'argento $Ag\,NO_3$.** — Il catione $Ag^{\cdot}$ determina anch'esso nelle soluzioni di acido solfidrico o di un solfuro la precipitazione del solfuro di argento $Ag_2\,S$ nero (vedi p. 74).

3. **Nitroprussiato sodico $Na_2\,Fe\,Cy_5\,(NO)$.** — Le soluzioni dei solfuri o quelle di acido solfidrico, purchè addizionate di un idrato alcalino, si colorano con il reattivo in rosso violaceo intenso; la colorazione è distrutta dagli acidi.

X.

Acido solforoso: $H_2\,S\,O_3$.

È noto soltanto allo stato di soluzione, ottenuta ad es. sciogliendo l'anidride solforosa SO_2 nell'acqua. I solfiti alcalini sono solubili nell'acqua, gli altri sono attaccati dagli acidi diluiti con sviluppo di anidride solforosa riconoscibile all'odore. L'acido solforoso è un riduttore energico (vedi pag. 36); con idrogeno allo stato nascente (zinco e acido cloridrico), viene trasformato in acido solfidrico.

1. **Acido solforico $H_2\,SO_4$.** — Per trattamento con acido solforico tutti i solfiti si decompongono sviluppando anidride solforosa: polvere

$$Na_2\,SO_3 + H_2\,SO_4 = Na_2\,SO_4 + H_2\,O + SO_2$$

2. **Nitrato d'argento $Ag\,NO_3$.** — Nelle soluzioni dei solfiti determina la precipitazione del solfito di argento $Ag_2\,SO_3$ bianco, solubile negli acidi, nell'idrato ammonico e in eccesso di reattivo con formazione del ione complesso $Ag\,SO_3'$. Per ebollizione la soluzione si decompone e si separa dell'argento metallico grigio:

$$2\,Ag\,SO_3' = 2\,Ag + SO_4'' + SO_2$$

3. **Cloruro di bario $Ba\,Cl_2$.** — Precipita il solfito di bario $Ba\,SO_3$ bianco, solubile nell'acido cloridrico; per ebollizione della soluzione cloridrica, meglio se addizionata di qualche goccia di acido nitrico, si separa del solfato di bario insolubile, formatosi per ossidazione.

4. **Nitroprussiato di sodio $Na_2\,Fe\,Cy_5\,(NO)$.** — Se ad una soluzione di un solfito resa perfettamente neutra (con acido acetico o con bicarbonato sodico) si aggiunge una soluzione conc. di solfato di zinco addizionata di qualche goccia di nitroprussiato sodico, si produce, anche in presenza di una piccola quantità di solfito, una colorazione rossastra. La reazione è facilitata dall'aggiunta di una traccia di ferrocianuro potassico; si ottiene allora un precipitato rosso.

XI.

Acido tiosolforico: $H_2\,S_2\,O_3$.

L'acido tiosolforico, chiamato anche *acido iposolforoso*, non è conosciuto allo stato libero, decomponendosi immediatamente in acqua e anidride solforosa, con separazione di zolfo. I suoi sali, cioè i tiosolfati o iposolfiti, sono più stabili; quelli dei metalli alcalini sono solubili nell'acqua.

1. **Acido solforico $H_2\,SO_4$.** — I tiosolfati sono decomposti dall'acido solforico con sviluppo di anidride solforosa e deposito di zolfo amorfo (a differenza dei solfiti):

$$Na_2\,S_2\,O_3 + H_2\,SO_4 = SO_2 + H_2\,O + S + Na_2\,SO_4$$

2. **Nitrato di argento $Ag\,NO_3$.** — Precipita il tiosolfatoione $S_2\,O_3''$ come tiosolfato di argento $Ag_2\,S_2\,O_3$ bianco, solubile in eccesso di reattivo per formazione del ione complesso $Ag\,S_2\,O_3'$; tanto il tiosolfato di argento, quanto questo sale complesso, per riscaldamento si decompongono trasformandosi in solfuro d'argento $Ag_2\,S$ nero:

$$Ag_2\,S_2\,O_3 + H_2\,O = Ag_2\,S + H_2\,SO_4$$

Alla temperatura ordinaria la formazione del solfuro avviene lentamente.

3. **Cloruro di bario Ba Cl_2.** — Precipita il tiosolfato di bario Ba S_2 O_3 bianco, solubile in molta acqua e nell'acido cloridrico con deposito di zolfo.

4. **Nitroprussiato sodico e solfato di zinco.** — Non dànno alcuna colorazione rossa a differenza dei solfiti.

XII.

Acido solforico: H_2 SO_4.

Allo stato puro è un liquido incoloro, oleoso, che carbonizza le sostanze organiche disidratandole; è solubile nell'acqua con notevole sviluppo di calore. I solfati primari sono tutti solubili nell'acqua; dei solfati neutri sono insolubili o poco solubili quelli di bario, piombo, stronzio e calcio. Riscaldati con carbonato sodico e carbone, i solfati si riducono in solfuri:

$$Ca\,SO_4 + Na_2\,CO_3 + 2\,C = Na_2\,S + Ca\,O + 3\,CO_2$$

e dànno la reazione dell'hepar, che descriveremo nei saggi per via secca.

1. **Cloruro di bario Ba Cl_2.** — Precipita il solfato di bario Ba SO_4 bianco (vedi a pag. 129, n° 4).

2. **Acetato di piombo Pb $(C_2H_3O_2)_2$.** — Precipita il solfato di piombo Pb S O_4 (vedi a pag. 77, n° 3).

XIII.

Acido persolforico: H_2 S_2 O_8.

È sino ad oggi conosciuto soltanto allo stato di soluzione nell'acido solforico o meglio allo stato di sali, i più importanti dei quali sono quelli di ammonio, di potassio e di bario, che sono decomposti dall'acqua, lentamente a freddo, rapidamente a caldo, con sviluppo di ossigeno:

$$K_2\,S_2\,O_8 + H_2\,O = 2\,KHSO_4 + O$$

per cui i persolfati agiscono da energici ossidanti. Una soluzione di anilina al 2 % agitata con la soluzione di un persolfato produce per riscaldamento un precipitato bruno.

Il *nitrato d'argento* viene trasformato dai persolfati in perossido $Ag_2 O_2$ nero:

$$2 Ag NO_3 + K_2 S_2 O_8 + 2 H_2 O = Ag_2 O_2 + 2 KHSO_4 + 2 HNO_3$$

solubile nell'idrato ammonico con sviluppo di azoto.

XIV.

Acido nitroso: HNO_2

Si conosce allo stato di soluzione, poco stabile, o meglio nei suoi sali, i quali sono quasi tutti solubili nell'acqua e decomposti dagli acidi con sviluppo di vapori rosso bruni di biossido di azoto NO_2 proveniente dall'ossidazione all'aria dell'ossido di azoto che si libera dai nitriti:

$$3 Na NO_2 + 3 H_2 SO_4 = 3 Na HSO_4 + HNO_3 + 2 NO + H_2 O$$

1. **Salda d'amido iodurata.** — La soluzione di un nitrito acidulata con acido solforico o acetico, colora in azzurro la salda d'amido iodurata, perchè l'acido nitroso libera il iodo dal ioduro potassico:

$$NO_2' + I' + 2 H^{\cdot} = I + H_2 O + NO$$

e il iodo forma il ioduro d'amido azzurro.

2. **Solfato ferroso Fe SO_4.** — Se ad una soluzione conc. di solfato ferroso leggermente acidulata con acido acetico, si sovrappone la soluzione di un nitrito, si produce, al contatto delle due soluzioni, un anello bruno cupo, dovuto ad un composto non ben definito, che si forma per azione del solfato ferroso sull'ossido di azoto originatosi contemporaneamente:

$$2 Fe SO_4 + H_2 SO_4 + 2 HNO_2 = 2 NO + Fe_2 (SO_4)_3 + 2 H_2 O$$

In identiche condizioni i nitrati non dànno alcuna reazione.

3. **Reattivo di Griess.** — Consta delle due soluzioni seguenti che si mescolano a volumi eguali al momento dell'uso:

a) una soluzione di gr. 0,5 d'acido solfanilico (*) in 150 cc. di acido acetico diluito;

b) una soluzione di gr. 0,2 di α-naftilamina in 20 cc. di acqua, resa limpida per filtrazione e addizionata di 150 cc. di acido acetico.

In presenza di traccie piccolissime di acido nitroso si manifesta una colorazione rossa. La reazione è utilizzata ad es. per svelare la presenza dei nitriti nell'acqua potabile.

XV.

Acido nitrico: HNO_3.

È un liquido incoloro, fumante all'aria, che bolle a 86°; alla temperatura ordinaria, sotto l'azione della luce, si decompone in composti nitrosi, i quali si sciolgono nell'acido colorandolo in giallo aranciato. I suoi sali sono tutti solubili nell'acqua, salvo alcuni nitrati basici. Per riscaldamento i nitrati alcalini si decompongono in ossigeno e nel corrispondente nitrito, mentre i nitrati degli altri metalli formano biossido d'azoto, ossigeno e l'ossido metallico corrispondente:

$$Pb\,(NO_3)_2 = Pb\,O + 2\,NO_2 + O$$

1. **Acido solforico $H_2\,SO_4$.** — Riscaldati con acido solforico conc. i nitrati sono decomposti in acido nitrico, il quale si decompone parzialmente in biossido d'azoto NO_2, gas rosso bruno, d'odore sgradevole, la cui formazione è più abbondante se si aggiunge del rame metallico. Questo metallo vien intaccato dall'acido nitrico, sviluppando ossido d'azoto, dalla cui ossidazione spontanea all'aria si forma biossido di azoto.

2. **Solfato ferroso $Fe\,SO_4$.** — Se ad una soluzione di un nitrato in pochissima acqua, si aggiunge una soluzione satura e fredda di solfato ferroso e poi si fa colare lungo le pareti del recipiente dell'acido solforico puro e concentrato, si produce nella zona di contatto dei due liquidi una colorazione

(*) L'acido solfanilico o paramidobenzensolfonico $C_6\,H_4\,(SO_3\,H)\,NH_2$ si prepara scaldando il solfato di anilina $C_6\,H_5\,NH_2.\,H_2\,SO_4$ a 200° C.

bruna, dovuta a composti non ben noti risultanti dall'azione dell'ossido di azoto che si libera per il potere riducente del sale ferroso:

$$6\,FeSO_4 + 3\,H_2SO_4 + 2\,HNO_3 = 3\,Fe_2(SO_4)_3 + 4\,H_2O + 2\,NO$$

sopra la rimanente parte del solfato ferroso inalterato. A caldo la colorazione bruna sparisce e il liquido si colora in giallo con sviluppo di biossido di azoto. La presenza di molti cloruri e di sostanze ossidanti nuoce alla reazione. L'acido nitroso fornisce una colorazione analoga, ma soltanto in assenza di acido solforico concentrato.

3. **Salda d'amido iodurata.** — A differenza dell'acido nitroso, non provoca la colorazione azzurra nella salda d'amido iodurata.

4. **Difenilamina $C_6H_5NHC_6H_5$.** — Il reattivo (Lunge, 1894) si prepara sciogliendo gr. 0,5 di difenilamina in 100 cc. di acido solforico concentrato e *puro*, addizionato di 20 cc. di acqua. Se ad una soluzione, anche estremamente diluita, di un nitrato si aggiunge qualche cc. del reattivo si manifesta tosto una colorazione azzurra. La colorazione è altresì fornita dall'acido nitroso, ma se prima di versare il reattivo, si aggiunge nella soluzione contenente acido nitroso e acido nitrico, dell'urea $CO(NH)_2$ e poi dell'acido solforico conc. l'acido nitroso è decomposto:

$$CO(NH_2)_2 + 2\,HNO_2 = CO_2 + 3\,H_2O + 2\,N_2$$

e quando lo sviluppo dell'azoto e dell'anidride carbonica è terminato, si può riconoscere l'acido nitrico con la difenilamina.

XVI.

Acido ipofosforoso: H_3PO_2.

È un liquido sciropposo monobasico, che per riscaldamento si decompone in idrogeno fosforato gasoso PH_3. I suoi sali, cioè gli ipofosfiti, sono solubili nell'acqua e vengono decomposti a caldo dall'*acido solforico* concentrato con sviluppo di anidride solforosa, proveniente dalla riduzione dell'acido solforico.

Il *nitrato d'argento* vien ridotto in argento metallico; analoga riduzione subiscono i sali di mercurio e di rame.

XVII.

Acido fosforoso: $H_3 PO_3$.

È un acido bibasico poco stabile allo stato libero, ossidandosi con facilità in acido fosforico: i suoi sali, chiamati fosfiti, sono alquanto più stabili. Solo quelli dei metalli alcalini si sciolgono nell'acqua; gli altri sono solubili negli acidi. L'*acido solforico* a caldo li decompone con sviluppo di anidride solforosa. Il *nitrato d'argento* precipita il fosfito d'argento $Ag_2 HPO_3$, il quale si riduce, rapidamente a caldo, in argento metallico:

$$Ag_2 HPO_3 + H_2O = 2 Ag + H_3 PO_4$$

L'*idrogeno nascente* (zinco e acido solforico diluito) riduce l'acido fosforoso in idrogeno fosforato gasoso PH_3, che, fatto agire sopra una soluzione concentrata di nitrato d'argento, separa una sostanza gialla della formola $Ag_3 P. 3 Ag NO_3$, la la quale per addizione di acqua, si decompone liberando argento metallico grigio.

XVIII.

Acido metafosforico: HPO_3.

Costituisce una massa vitrea, incolora, deliquescente. I metafosfati alcalini e quello di magnesio sono solubili nell'acqua; gli altri si sciolgono nell'acido nitrico. Il *nitrato d'argento* precipita, nelle soluzioni dei metafosfati, il metafosfato d'argento bianco $Ag PO_3$, solubile nell'idrato ammonico e nell'acido nitrico. Il *solfato di magnesio*, a differenza dell'acido ortofosforico, non precipita le soluzioni normalmente diluite di un metafosfato; il *molibdato ammonico* a freddo non dà alcun precipitato, ma all'ebollizione si ottiene per trasformazione dell'acido metafosforico in acido ortofosforico, un pre-

cipitato giallo cristallino, di fosfomolibdato ammonico. Una soluzione di *ovoalbumina* (bianco d'ova) è coagulata dall'acido metafosforico libero o dalla soluzione di un metafosfato acidulata con acido acetico (a differenza dell'acido pirofosforico e ortofosforico).

XIX.

Acido pirofosforico: $H_4 P_2 O_7$.

È una massa vitrea, solubile nell'acqua; la soluzione si trasforma presto in acido ortofosforico. I pirofosfati alcalini sono solubili nell'acqua; gli altri sono sciolti dagli acidi o dal pirofosfato sodico. In una soluzione di un pirofosfato il *nitrato di argento* separa il pirofosfato d'argento $Ag_4 P_2 O_7$ bianco, caseoso, solubile nell'idrato ammonico e nell'acido nitrico; il *solfato di magnesio* precipita il pirofosfato di magnesio $Mg_2 P_2 O_7$ bianco, solubile in eccesso di reattivo; il *molibdato ammonico* non dà a freddo alcun precipitato, ma a caldo, per trasformazione dell'acido pirofosforico in acido ortofosforico, precipita il fosfomolibdato ammonico giallo. La soluzione di *ovoalbumina* non vien coagulata dall'acido pirofosforico, a differenza dell'acido metafosforico.

XX.

Acido ortofosforico: $H_3 PO_4$.

L'acido ortofosforico, chiamato anche semplicemente acido fosforico, è un acido tribasico; allo stato puro è una sostanza cristallina, deliquescente. L'acido fosforico del commercio si presenta come un liquido incoloro, sciropposo. I fosfati possono essere mono, bi e trimetallici secondo che provengono dalla sostituzione di 1, 2 o di tutti 3 gli atomi d'idrogeno con il metallo; così ad es. $Na H_2 PO_4$; $Na_2 HPO_4$; $Na_3 PO_4$. I fosfati dei metalli alcalini e quelli monometallici degli alcalino terrosi sono solubili nell'acqua; i fosfati dimetallici hanno

un grado di solubilità minore; i fosfati trimetallici sono insolubili nell'acqua, ma solubili negli acidi.

1. **Nitrato d'argento $Ag\,NO_3$.** — Precipita nelle soluzioni neutre di un fosfato, il fosfato triargentico $Ag_3\,PO_4$ giallo, solubile nell'acido nitrico e nell'idrato ammonico.

2. **Cloruro di bario $Ba\,Cl_2$.** — Precipita il fosfato bibaritico $Ba\,HPO_4$ bianco, amorfo, solubile negli acidi, compreso l'acetico. In presenza di idrato ammonico, il reattivo separa il fosfato di bario trimetallico $Ba_3\,(PO_4)_2$. Agisce analogamente il cloruro di calcio $Ca\,Cl_2$.

3. **Solfato di magnesio $Mg\,SO_4$.** — In presenza di cloruro e di idrato ammonico il solfato o il cloruro di magnesio precipita il fosfato magnesico-ammonico $Mg\,NH_4\,PO_4$, bianco, cristallino, solubile negli acidi (vedi pag. 134, n° 4).

4. **Molibdato ammonico $(NH_4)_6\,Mo_7\,O_{24}$.** — In soluzione nitrica e in grande eccesso precipita il fosfomolibdato ammonico $(NH_4)_3\,PO_4.\,12\,Mo\,O_3$, giallo, cristallino, pesante, solubile negli idrati e nei fosfati alcalini. È per questa proprietà che si deve adoperare un eccesso del reattivo. La precipitazione è favorita da un moderato riscaldamento a 40°-50° C.; per riposo il fosfomolibdato ammonico si raccoglie sul fondo del recipiente, e il liquido soprastante rimane incoloro, a differenza dell'arsenomolibdato ammonico (vedi a pag. 98, n° 5).

5. **Soluzione di ovoalbumina.** — Non viene coagulata dall'acido fosforico libero, nè dalle soluzioni di un fosfato, acidulate con acido acetico (a differenza dell'acido metafosforico).

XXI.

Acido borico: $H_3\,BO_3$

Forma delle pagliette brillanti, incolore, untuose al tatto, che si sciolgono facilmente nell'acqua con reazione acida molto debole. Scaldato a 100° si trasforma in acido metaborico HBO_2 e per riscaldamento a 160° dà origine ad acido tetraborico $H_2\,B_4\,O_7$; al rosso si trasforma in anidride borica $B_2\,O_3$ per disidratazione completa. I meta e i tetraborati sono

più stabili degli ortoborati; i meta e i tetraborati alcalini sono solubili nell'acqua con reazione alcalina, gli altri si sciolgono poco o punto nell'acqua, ma facilmente negli acidi.

1. **Acido solforico $H_2 SO_4$.** — La maggior parte dei borati sono decomposti dall'acido solforico conc. il quale libera acido borico:

$$Na_2 B_4 O_7 + H_2 SO_4 + 5 H_2 O = 4 H_3 BO_3 + Na_2 SO_4$$

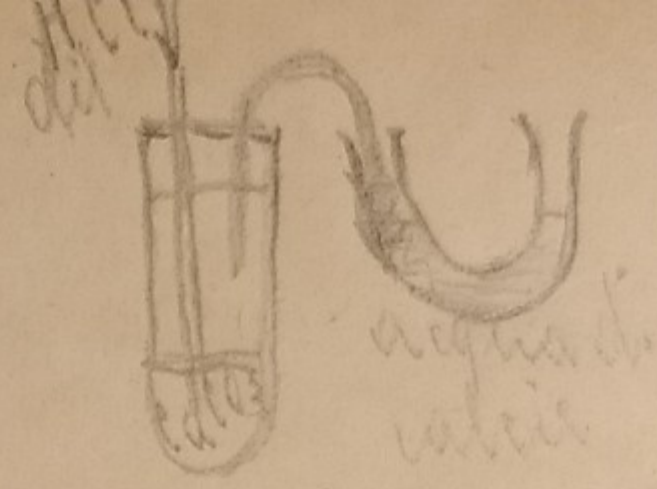
Nelle soluzioni diluite l'acido borico rimane disciolto. Anche l'acido cloridrico decompone in modo analogo molti borati.

L'acido borico colora la fiamma ossidante del gas in verde caratteristico. La reazione è più netta se si trasforma l'acido borico in un suo derivato volatile, ad es. in borato di metile $(CH_3)_3 BO_3$ o in borato di etile $(C_2 H_5)_3 BO_3$. Trattando in una capsula di porcellana, il borato con alcool etilico o meglio con alcool metilico, aggiungendo dell' acido solforico conc., agitando e infiammando l'alcool, si ottiene una fiamma verde, specialmente visibile al momento dell'accensione o se si muove la miscela con un agitatore di vetro. La presenza di molti cloruri, di rame e di bario nuoce alla reazione.

2. **Nitrato d'argento $Ag NO_3$.** — A freddo precipita nelle soluzioni concentrate il metaborato d'argento $Ag BO_2$ bianco, mentre a caldo separa un precipitato bruno di ossido d'argento; se la soluzione dei borati è diluita si precipita già a freddo l'ossido d'argento.

3. **Cloruro di bario $Ba Cl_2$.** — Nelle soluzioni alquanto concentrate precipita il metaborato di bario $Ba (BO_2)_2$ bianco, solubile nei sali d'ammonio. In modo analogo agisce il cloruro di calcio.

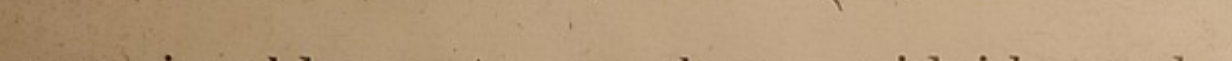
4. **Carta di curcuma.** — Immergendo in una soluzione di acido borico o di un borato addizionata di acido cloridrico, una cartina di curcuma, questa per essiccamento si colora in rosso bruno, che permane immergendo la cartina nell'acido solforico o cloridrico diluiti (a differenza dagli alcali). Si può anche trattare la soluzione acquosa dell'acido borico con 2-3 goccie di tintura alcoolica di curcuma ed evaporare a secco; si ottiene un residuo rosso-bruno.



XXII.

Acido carbonico: $H_2 CO_3$.

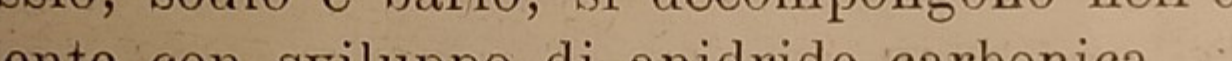
È conosciuto solo in soluzione, la quale arrossa debolmente il tornasole e si decompone con sviluppo di anidride carbonica. È un acido bibasico e forma quindi due serie di sali: i carbonati primari o bicarbonati sono tutti solubili nell'acqua; i carbonati normali dei metalli alcalini sono pure solubili nell'acqua, con reazione alcalina. Gli altri carbonati si sciolgono negli acidi o nell'acqua contenente anidride carbonica, perchè passano allo stato di bicarbonati:



$$CO_3'' + CO_2 + H_2 O \rightleftarrows 2\, HCO_3'$$

i quali per riscaldamento, perdono anidride carbonica, rigenerando i carbonati. Per riscaldamento i carbonati, salvo quelli di potassio, sodio e bario, si decompongono nell'ossido corrispondente con sviluppo di anidride carbonica.

1. **Acidi.** — Tutti i carbonati sono decomposti dagli acidi con effervescenza, dovuta a svolgimento di anidride carbonica:



$$Ca\, CO_3 + 2\, H^{\cdot} = Ca^{\cdot\cdot} + H_2O + CO_2$$

Se il gas che si svolge si fa gorgogliare in una soluzione di acqua di calce o di barite si manifesta un intorbidamento dovuto alla separazione del carbonato di calcio o di bario. Si può anche inclinare il recipiente in cui avviene l'effervescenza, sopra l'imboccatura di un tubo da saggio contenente acqua di calce; l'anidride carbonica, più pesante dell'aria, scende nel tubo d'assaggio e agitando, provoca la precipitazione del carbonato di calcio.

2. **Nitrato d'argento $Ag\, NO_3$.** — Precipitato bianco giallognolo di carbonato di argento $Ag_2\, CO_3$, solubile nell'acido nitrico e nell'idrato ammonico.

3. **Cloruri di bario $Ba\, Cl_2$ e di calcio $Ca\, Cl_2$.** — Precipitano il rispettivo carbonato bianco, solubile negli acidi (vedi pag. 129 e 132).

XXIII.

Acido formico: $H_2 CO_2$.

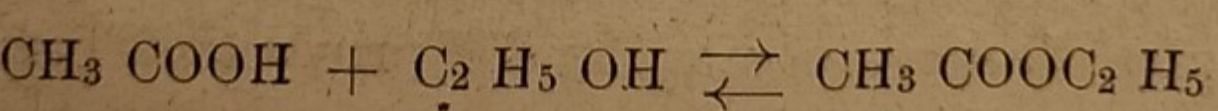
L'acido formico H.COOH è un liquido incoloro, d'odore pungente; i suoi sali sono tutti più o meno solubili nell'acqua e trattati con acido solforico a freddo liberano l'acido formico, mentre a caldo sviluppano ossido di carbonio, proveniente dalla disidratazione dell'acido formico stesso, provocata dall'acido solforico. La soluzione di un formiato dà con *nitrato di argento* un precipitato bianco di formiato argentico HCOO Ag, che annerisce alla luce e per riscaldamento si decompone in argento metallico.

XXIV.

Acido acetico: $C_2 H_4 O_2$.

L'acido acetico CH_3.COOH è un liquido incoloro, d'odore pungente caratteristico, che a temperature inferiori a + 16°,7 C. solidifica in cristalli incolori, simili a ghiaccio. È un acido debole e i suoi sali, gli acetati, sono quasi tutti solubili nell'acqua.

1. **Acido solforico $H_2 SO_4$.** — Scaldando gli acetati con acido solforico conc. si sviluppano vapori di acido acetico e se vi è presente dell'alcool etilico, si forma l'etere composto etilacetico:



$$CH_3 COOH + C_2 H_5 OH \rightleftarrows CH_3 COOC_2 H_5 + H_2 O$$

dall'odore caratteristico di frutta.

2. **Anidride arseniosa $As_2 O_3$.** — Scaldando un acetato solido e *secco* con anidride arseniosa si forma ossido di cacodile $As_2 (CH_3)_4 O$, d'odore sgradevole. È da notare che altri acidi organici, come il butirrico e il valerianico, dànno l'identica reazione.

2. **Nitrato d'argento Ag NO_3.** — Nelle soluzioni concentrate precipita l'acetato di argento Ag $C_2 H_3 O$, bianco, cri-

stallino, alquanto solubile nell'acqua, assai più nell'acido nitrico e nell'idrato ammonico.

3. **Cloruro ferrico Fe Cl_3.** — Colora le soluzioni neutre degli acetati in rosso bruno cupo, per formazione di acetato ferrico Fe $(C_2 H_3 O_2)_3$ (vedi a pag. 119, n° 7).

XXV.

Acido ossalico: $C_2 H_2 O_4$.

L'acido ossalico COOH-COOH è un acido bibasico; si presenta in cristalli prismatici, incolori, solubili nell'acqua. Scaldato a 250° sublima senza alterarsi e a temperature superiori si decompone in ossido di carbonio, anidride carbonica e acqua. Degli ossalati, sono solubili nell'acqua solo quelli alcalini e di magnesio; gli altri si sciolgono negli acidi e negli ossalati alcalini, formando dei sali doppi.

1. **Acido solforico $H_2 SO_4$.** — L'acido solforico conc. decompone a caldo l'acido ossalico e gli ossalati, con sviluppo di anidride carbonica e di ossido di carbonio:

$$C_2 H_2 O_4 = CO_2 + H_2 O$$

Se sopra il recipiente, da cui si svolge l'ossido di carbonio, si sospende una cartina imbevuta in una soluzione neutra di cloruro di palladio, la si vedrà tosto annerire per formazione di palladio metallico:

$$Pd Cl_2 + CO + H_2 O = 2 H Cl + CO_2 + Pd$$

Questa reazione è molto sensibile e si presta per la ricerca di traccie di ossido di carbonio.

2. **Nitrato d'argento Ag NO_3.** — Precipita l'ossalato di argento $Ag_2 C_2 O_4$ bianco, cristallino, solubile nell'idrato ammonico e nell'acido nitrico.

3. **Cloruro di calcio Ca Cl_2.** — Precipita l'ossalato di calcio Ca $C_2 O_4$ bianco, cristallino, solubile negli acidi, escluso l'acetico e nell'idrato ammonico (vedi a pag. 133, n° 4).

XXVI.

Acido tartarico: $C_4 H_6 O_6$.

Si presenta in cristalli incolori, solubili nell'acqua. I tartrati normali dei metalli alcalini sono assai solubili nell'acqua, così pure il tartrato acido di sodio; i tartrati acidi di potassio e di ammonio lo sono meno. Gli altri tartrati sono più solubili negli acidi o nelle soluzioni dei tartrati alcalini formando dei sali complessi.

L'*acido solforico* conc. carbonizza a caldo l'acido tartarico, con sviluppo di anidride solforosa. Il *nitrato d'argento* nelle soluzioni neutre dei tartrati, precipita il tartrato d'argento $Ag_2 C_4 H_4 O_6$, bianco, caseoso, solubile nell'acido nitrico e nell'idrato ammonico. Il *cloruro di calcio* precipita il tartrato di calcio $Ca C_4 H_6 O_6$ bianco, solubile in eccesso di reattivo e nell'acido acetico (a differenza dell'acido ossalico). I *sali di potassio* nelle soluzioni acide di un tartrato precipitano il tartrato acido di potassio $KC_4 H_5 O_6$ bianco, cristallino (vedi a pag. 136, n° 2).

XXVII.

Acido citrico: $C_6 H_8 O_7$.

Forma cristalli incolori, solubili nell'acqua; dei suoi sali, solo i citrati alcalini sono solubili nell'acqua, gli altri si sciolgono negli acidi o nelle soluzioni dei citrati alcalini, formando delle combinazioni complesse.

L'*acido solforico* conc. e caldo carbonizza i citrati con sviluppo di anidride carbonica; il *nitrato d'argento* precipita dalle soluzioni neutre il citrato d'argento $Ag_3 C_6 H_5 O_7$, bianco, fioccoso, solubile nell'acido nitrico e nell'idrato ammonico. Il *cloruro di calcio*, a differenza dell'acido tartarico, non precipita le soluzioni neutre dei citrati. Riscaldando all'ebollizione una soluzione di acido citrico con alcuni cc. di *solfato mercurico* (preparato sciogliendo 5 gr. di ossido mercurico

Hg O in 100 cc. di acqua e 20 cc. di acido solforico conc.), e aggiungendo da 5 a 10 goccie di una soluzione decinormale di permanganato potassico, si forma un precipitato bianco fioccoso.

XXVIII.

Acido cianidrico: HCN.

L'acido cianidrico HCN (*), oppure H Cy, è un acido debole; si presenta come un liquido incoloro, molto velenoso, d'odore di mandorle amare, che bolle a $+26^{\circ},5$ e si scioglie nell'acqua. La soluzione acquosa si altera in breve imbrunendo. I cianuri dei metalli alcalini e alcalino-terrosi si sciolgono nell'acqua. Gli altri sali si sciolgono negli acidi e nelle soluzioni dei cianuri alcalini per formare dei sali doppi o delle combinazioni complesse. Scaldati con idrato potassico solido, i cianuri si decompongono sviluppando ammoniaca.

1. **Acido solforico $H_2 SO_4$.** — L'acido solforico conc. decompone a caldo tutti i cianuri con sviluppo di ossido di carbonio e formazione di solfato ammonico:

$$2\,KCN + 2\,H_2\,SO_4 + 2\,H_2\,O = K_2\,SO_4 + (NH_4)_2\,SO_4 + 2\,CO$$

2. **Nitrato d'argento $Ag\,NO_3$.** — Il nitrato d'argento in eccesso precipita il cianuro d'argento Ag CN, bianco, caseoso, insolubile nell'acido nitrico, facilmente solubile nell'idrato ammonico e in eccesso di cianuro potassico formando il cianuro complesso $K\,Ag\,C_2\,N_2$. Il cianuro d'argento per calcinazione si decompone in argento e cianogeno $C_2\,N_2$ (si forma pure il paracianogeno, cioè un polimero del cianogeno, il quale per riscaldamento prolungato volatilizza).

3. **Reazione del bleu di Prussia.** — Aggiungendo idrato potassico o sodico alla soluzione di un cianuro o di acido cianidrico e poi qualche goccia di solfato ferroso addizionato di una piccola quantità di sale ferrico, e acidificando per ultimo

(*) Il gruppo cianogeno -CN si usa anche indicarlo per brevità con -Cy.

con acido cloridrico (che scioglie gli idrati di ferro formati), si ottiene un precipitato azzurro di bleu di Prussia o ferrocianuro ferrico, secondo le equazioni seguenti:

$$\text{I)}\ Fe\,SO_4 + 2\,K\,Cy = Fe\,Cy_2 + K_2\,SO_4$$
$$\text{II)}\ Fe\,Cy_2 + 4\,K\,Cy = K_4\,Fe\,Cy_6$$
$$\text{III)}\ 4\,Fe\,Cl_3 + 3\,K_4\,Fe\,Cy_6 = Fe_4\,(Fe\,Cy_6)_3 + 12\,KCl$$

cioè si forma dapprima del cianuro ferroso, che reagisce con il cianuro potassico, formando ferrocianuro potassico e questo, con il cloruro ferrico presente, dà origine al bleu di Prussia. Se la quantità del cianuro è minima, la soluzione cloridrica è verde, ma per riposo abbandona dei fiocchi azzurri di ferrocianuro ferrico.

4. **Reazione del solfocianato ferrico.** — Alla soluzione del cianuro si aggiunge un eccesso di solfuro ammonico giallo, poi si evapora a secco alla temperatura più bassa possibile, si acidula con acido cloridrico e si aggiunge una goccia di cloruro ferrico, che determina l'apparizione di un color rosso sangue dovuto a solfocianato ferrico, formatosi secondo le seguenti equazioni:

$$\text{I)}\ KCy + (NH_4)_2\,S_2 = K\,Cy\,S + H_2\,S + 2\,NH_3$$
$$\text{II)}\ 3\,KCy\,S + Fe\,Cl_3 = 3\,K\,Cl + Fe\,(Cy\,S)_3$$

cioè si forma del solfocianato potassico, che con il sale ferrico aggiunto dà origine al solfocianato ferrico (vedi a pag. 118, n° 6).

XXIX.

Acido ferrocianidrico: $H_4\,Fe^{II}\,C_6\,N_6$.

L'acido ferrocianidrico $H_4\,Fe\,Cy_6$ è poco noto allo stato libero; i suoi sali, detti ferrocianuri, sono più stabili. Quelli alcalini e alcalino-terrosi sono solubili nell'acqua, mentre gli altri non sono disciolti nè dall'acqua, nè dagli acidi diluiti e freddi. L'*acido solforico* diluito decompone a caldo i ferrocianuri con sviluppo di acido cianidrico; quello concentrato li decompone formando i corrispondenti solfati metallici, oltre a solfato di ammonio, con sviluppo di ossido di carbonio

Il *nitrato d'argento* precipita il ferrocianuro d'argento $Ag_4 Fe Cy_6$ bianco, insolubile in acido nitrico diluito e nell'idrato ammonico; per calcinazione ad alta temperatura si decompone in carburo di ferro $Fe C_2$, argento metallico, cianogeno $C_2 N_2$ e azoto libero. I *sali ferrici* precipitano il ferrocianuro ferrico o bleu di Prussia (vedi a pag. 118, n° 4); i *sali rameici* precipitano il ferrocianuro di rame $Cu_2 Fe Cy_6$ rosso bruno (vedi a pag. 86, n° 4). I ferrocianuri insolubili sono decomposti per ebollizione con gli idrati alcalini, che formano gli idrati metallici e i ferrocianuri alcalini solubili corrispondenti.

XXX.

Acido ferricianidrico: $H_3 Fe^{III} C_6 N_6$.

L'acido ferricianidrico $H_3 Fe Cy_6$ è anch'esso poco noto allo stato libero; dei suoi sali, chiamati ferricianuri, sono solubili nell'acqua quelli dei metalli alcalini e alcalino-terrosi e il ferricianuro ferrico; gli altri sono insolubili nell'acqua e negli acidi diluiti. L'*acido solforico* diluito sviluppa acido cianidrico solo per riscaldamento; quello concentrato e caldo forma ossido di carbonio e i corrispondenti solfati metallici. Il *nitrato d'argento* precipita il ferricianuro d'argento $Ag_3 Fe Cy_6$, solubile nell'idrato ammonico, insolubile nell'acido nitrico; per calcinazione ad alta temperatura si decompone in carburo di ferro $Fe C_2$, cianogeno $C_2 N_2$, argento metallico e azoto libero. I *sali ferrosi* precipitano il ferricianuro ferroso o bleu di Turnbull (vedi a pag. 117, n° 5); i *sali di rame* formano il ferricianuro verde $Cu_3 (Fe Cy_6)_2$. I riducenti trasformano i ferricianuri nei corrispondenti ferrocianuri.

XXXI.

Acido solfocianico: HCNS.

L'acido solfocianico è un liquido incoloro, che si decompone facilmente; i suoi sali, cioè i solfocianati, chiamati anche solfocianuri, sono assai più stabili. La maggior parte dei solfocianati è solubile nell'acqua. L'*acido solforico* conc. li decompone con formazione di diversi composti gasosi (SO_2, CO_2, COS) e con separazione di zolfo. I *sali ferrici*, in presenza di acido cloridrico, colorano le soluzioni dei solfocianati in rosso sangue per formazione di solfocianato ferrico $Fe(Cy\,S)_3$ (vedi a pag. 118, n° 6). Il *nitrato di argento* precipita il solfocianato di argento Ag Cy S, insolubile nell'acido nitrico diluito, solubile nell'idrato ammonico; per azione del calore si decompone in solfuro di carbonio, cianogeno e solfuro di argento. Il *nitrato mercurico* fa precipitare il solfocianato mercurico $Hg(Cy\,S)_2$, che per riscaldamento gonfia.

XXXII.

Acidi silicici. H_2SiO_3

Dall'anidride silicica SiO_2 derivano numerosi acidi, come l'acido ortosilicico H_4SiO_4, il metasilicico H_2SiO_3, ecc. i cui sali costituiscono i silicati naturali ed artificiali. Soltanto i silicati alcalini sono solubili nell'acqua; gli altri sono decomposti dagli acidi comuni ed alcuni vengono intaccati solo dall'acido fluoridrico.

I silicati insolubili nell'acqua, ma decomposti dagli acidi, sono rappresentati da un gran numero di silicati idrati naturali e artificiali. Ridotti in polvere e trattati con acido cloridrico diluito abbandonano, per evaporazione a secco su un bagno-maria, l'acido silicico allo stato di massa gelatinosa o di polvere fina, mentre i metalli rimangono in soluzione allo stato di cloruri. I silicati insolubili nell'acqua e non attaccati dall'acido cloridrico, come i feldspati, le miche, si di-

saggregano per fusione con carbonati alcalini o trattandoli con acido fluoridrico.

1. **Acidi diluiti.** — Decompongono le soluzioni dei silicati alcalini separando acido ortosilicico $H_4 Si O_4$ gelatinoso; se la soluzione è troppo diluita o se l'acido (cloridrico o nitrico) è aggiunto in eccesso, si ottiene invece una soluzione colloidale di acido ortosilicico. Dall'idrosola risultante gelatinizza l'acido metasilicico $H_2 Si O_3$, il quale, essiccato a 100° C, si trasforma in anidride silicica.

2. **Sali d'ammonio.** — Se alla soluzione di un silicato alcalino si aggiungono dei sali di ammonio, come il cloruro, si separa dell'acido metasilicico $H_2 Si O_3$.

3. **Molibdato ammonico $(NH_4)_6 Mo_7 O_{24}$.** — Un eccesso di molibdato ammonico in soluzione nitrica fornisce per riscaldamento con una soluzione nitrica di acido silicico, una colorazione gialla, ma nessun precipitato (a differenza dell'acido fosforico. Vedi a pag. 157, n° 4).

4. **Carbonati e idrati alcalini.** — L'anidride silicica e i silicati, fusi con idrati o con carbonati alcalini, si trasformano nei silicati alcalini solubili nell'acqua:

$$Ca Si O_3 + Na_2 CO_3 = Ca CO_3 + Na_2 Si O_3$$

Per azione ulteriore di acido cloridrico diluito si separa l'acido ortosilicico gelatinoso.

5. **Acido fluoridrico HF.** — I silicati riscaldati con acido fluoridrico in presenza di acido solforico (o con fluoruro di calcio e acido solforico) dànno fluoruro di silicio $Si F_4$:

$$Ca Si O_3 + 6 HF = Si F_4 + 3 H_2 O + Ca F_2$$

gas incoloro, d'odore pungente, che fuma all'aria e a contatto con acqua si decompone formando acido silicico gelatinoso e acido fluosilicico:

$$3 Si F_4 + 4 H_2 O = H_4 Si O_4 + 2 H_2 Si F_6$$

che rimane in soluzione.

XXXIII.

Acido fluosilicico: $H_2 Si F_6$.

Si conosce bene solo in soluzione, la quale per riscaldamento si decompone:

$$H_2 Si F_6 = 2 HF + Si F_4$$

I suoi sali sono assai stabili e per la maggior parte solubili nell'acqua; i fluosilicati di potassio e di bario sono poco solubili.

1. **Acido solforico $H_2 SO_4$.** — L'acido solforico conc. e caldo decompone i fluosilicati in fluoruro di silicio e acido fluoridrico, mentre i metalli passano allo stato di solfati:

$$K_2 Si F_6 + H_2 SO_4 = K_2 SO_4 + 2 HF + Si F_4$$

2. **Idrati alcalini.** — Decompongono i fluosilicati precipitando acido silicico:

$$Na_2 Si F_6 + 4 NH_4 OH = 2 Na F + 4 NH_4 F + H_2 Si O_3 + H_2 O$$

solubile in eccesso di idrato sodico e potassico, insolubile nell'idrato ammonico.

3. **Cloruro di bario $Ba Cl_2$.** — Precipita il fluosilicato di bario $Ba Si F_6$ bianco, poco solubile nell'acqua, insolubile nell'alcool (vedi a pag. 129, n° 6).

CAPITOLO VII.

Analisi per via secca.

Generalità. — Come assaggio preliminare della sostanza, l'analisi per via secca riesce di grande aiuto al chimico analista. Essa si fonda sul diverso comportamento delle sostanze quando sono assoggettate da sole o in presenza di uno speciale reattivo, all'azione della fiamma. Come sorgente di calore si adopera ordinariamente nei laboratori chimici la lampada a gas di Bunsen, la quale, come dicemmo a suo tempo, permette di ottenere a piacimento fiamme poco calde e riducenti o fiamme a temperatura elevata e dotate di potere ossidante.

La sostanza da sottoporre ai diversi assaggi deve essere ridotta in polvere fina per triturazione in un mortaio di vetro, di porcellana, di bronzo o di agata, a seconda della sua durezza. Le leghe o i metalli che non è possibile polverizzare per triturazione, si limano con una lima nuova, ben pulita e si eseguiscono gli assaggi sulla limatura raccolta. Infine se la sostanza da esaminare è allo stato liquido, si evapora sino a secchezza per ottenere il residuo solido.

Riscaldamento in tubo chiuso. — Si studia in questo saggio l'azione del calore sulla sostanza, facendo uso di piccoli tubetti di vetro, chiusi ad una estremità, della lunghezza di 6-8 cm. e del diametro interno di 5-6 mm., in cui è introdotta la sostanza mediante una piccola strisciolina di carta, piegata a doccia, allo scopo di non imbrattare le pareti. La quantità di sostanza deve essere tale da poter venire riscaldata contemporaneamente in tutti i punti dalla fiamma. Il riscaldamento deve farsi gradualmente, tenendo il tubicino alquanto inclinato, esaminando attentamente tutti i fenomeni che si producono: se fonde, se muta di colore, se sublima o passa allo stato di vapore, cercando di riconoscere la natura del gas all'odore, al colore o alla sua azione sopra le cartine reattive, ricordando che se si ottiene un residuo carbonioso si può arguire la presenza di sostanze organiche.

I principali risultati che si possono avere sono qui elencati:

I. **Goccie d'acqua.** — I sali idrati o i composti cristallizzati svolgono per riscaldamento acqua allo stato di vapore, che si condensa in minute goccioline sulle pareti fredde del tubo.

II. **Formazione di sublimato.** — La sostanza produce un vapore che si solidifica sulle pareti fredde del tubicino; se ne osserva l'aspetto e il colore.

Color bianco: cloruro ammonico (il sublimato scaldato con idrato potassico svolge ammoniaca); cloruro mercuroso (il sublimato annerisce con idrato ammonico), cloruro mercurico (il sublimato bagnato con idrato sodico diventa giallo aranciato), anidride arseniosa (piccoli cristalli brillanti).

Color giallo: zolfo e polisolfuri (color giallo bruno a caldo e giallo chiaro a freddo), ioduro mercurico (per sfregamento con un agitatore di vetro diventa rosso), solfuro d'arsenico (rosso bruno a caldo e poi giallo aranciato a freddo).

Color grigio nero: mercurio (con una lente si osservano tante piccole goccioline metalliche); solfuro mercurico (color nero opaco, che per sfregamento diventa rosso); solfuro di antimonio (a freddo tende verso il rosso bruno).

III. **Sviluppo di prodotti volatili.** — Possono svilupparsi dei vapori o dei gas non condensabili nei limiti dell'esperienza e formati da:

Ossigeno: proveniente da perossidi, nitrati, clorati, bromati. Si riconosce perchè accende un fuscello di paglia con un punto in ignizione.

Anidride carbonica: proveniente dai carbonati metallici (esclusi gli alcalini) o da ossalati. Si riconosce perchè intorbida l'acqua di calce.

Ossido di carbonio, brucia con fiamma azzurra: da ossalati, formiati, cianuri.

Anidride solforosa, riconoscibile per l'odore irritante: proviene da solfiti e da alcuni solfati.

Vapori nitrosi, color rossastro con odore caratteristico: dai nitrati e nitriti, salvo quelli dei metalli alcalini.

Acido solfidrico, si riconosce per il suo odore di ova putride e proviene dai solfidrati alcalini, dai polisolfuri e dai solfuri alcalino-terrosi.

Ammoniaca, riconoscibile all'odore pungente e con una cartina rossa di tornasole, la quale azzurrisce: è fornita da sali di ammonio.

Cloro (gas giallo verdastro), bromo (rosso bruno), iodo (vapori violetti), provengono rispettivamente dai cloruri, dai bromuri e dai ioduri in presenza di ossidanti.

IV. **Fenomeni diversi.** — I cloruri alcalini, il solfato potassico decrepitano, cioè fanno sentire un crepitio particolare, rompendosi in piccoli frammenti. L'allume (solfato di alluminio e di potassio) e il borace (tetraborato sodico) gonfiano.

Se alla sostanza da esaminare si aggiunge un po' di ossido di calcio e si riscalda nel tubo chiuso, può svilupparsi ammoniaca o formarsi un sublimato nero di mercurio metallico. L'ammoniaca proviene da sali d'ammonio, da cianuri e da sostanze contenenti azoto organico; in presenza di nitrati, dapprima si svolge ammoniaca e poi ipoazotide e quindi una cartina rossa di tornasole inumidita con acqua dapprima azzurrisce con l'ammoniaca e poi arrossa con i vapori nitrosi.

Riscaldamento in tubo aperto. — Questo saggio ha lo scopo di determinare quali mutamenti subisce la sostanza per riscaldamento in una corrente di aria. Si adoperano dei piccoli tubetti di vetro piegati a gomito ad un terzo della loro lunghezza; si introduce la sostanza con una strisciolina di carta piegata a doccia, in modo che essa vada a fermarsi nella ripiegatura e si riscalda sempre più forte, tenendo il tubo in modo che la parte più corta sia in posizione orizzontale. La parte più lunga del tubo funziona allora da camino aspiratore e la sostanza si trova così riscaldata in una corrente di aria e quindi di ossigeno. I risultati ottenuti sono simili a quelli descritti nel saggio precedente; si osserva più abbondante lo sviluppo di anidride solforosa (odore caratteristico) proveniente da zolfo e da solfuri metallici e di anidride arseniosa (odore di aglio) proveniente da alcuni composti di arsenico.

Assaggio sul carbone alla fiamma riducente. — L'azione riducente della fiamma viene facilitata dal carbone che serve come supporto della sostanza, la quale si introduce, dopo averla impastata con acqua, specie se polverosa, in piccole cavità, poco profonde (vedi a pag. 42). Giova mescolare la sostanza con carbonato sodico o con una miscela di carbonato sodico e cianuro potassico che facilitano la fusione. Sulla

sostanza si dirige il dardo riducente ottenuto col cannello ferruminatorio, soffiando regolarmente e a lungo.

Sono caratteristiche di questo saggio la riduzione di molti composti metallici nel metallo, che si raccoglie in un globulo o in pagliette, e la formazione di alcuni ossidi che si depositano sul carbone, attorno al forellino, dando origine a un deposito variamente colorato, chiamato *aureola*.

Questa è dovuta semplicemente al fatto che alcuni metalli facilmente volatili, vengono trasportati dalla corrente d'aria che esce dal cannello ferruminatorio, fuori della fiamma riducente e cioè sulla zona ossidante; qui il metallo passa allo stato di ossido poco volatile, il quale si deposita sul carbone. I granelli metallici di piccola dimensione si mettono in evidenza triturando la sostanza alla fine del trattamento con acqua; i globuli del metallo più pesanti si separano per decantazione. I granelli metallici che premuti fortemente si schiacciano prendono il nome di *duttili*, mentre quelli che vanno in frantumi si chiamano *fragili*.

I principali risultati che si ottengono sono qui elencati:

I. **Metallo senza aureola.** — Il gruppo comprende i metalli che sono difficilmente ossidabili e si ottengono:
pagliette bianche dai composti di stagno e di argento;
» rosse dai composti del rame;
» gialle duttili dalle sostanze contenenti oro;
polvere grigia da composti del ferro, nichel, cobalto e platino.

II. **Metallo con aureola.** — Si può ottenere:
globulo fragile e aureola bianca, dai composti di antimonio;
» » e aureola giallo bruna, dai composti di bismuto (*);
» duttile e aureola gialla, dai composti del piombo.

III. **Aureola senza metallo.** — Indica metalli di facile ossidazione:
aureola gialla a caldo, bianca a freddo: composti dello zinco;
» rosso bruna con bordi a vari colori: composti del cadmio.

IV. **Fumi bianchi.** — Se sono *inodori* possono provenire da composti d'antimonio, poichè riscaldando a temperatura elevata tutto l'antimonio che si libera, passa allo stato di triossido. Se hanno *odore agliaceo* indicano composti dell'arsenico.

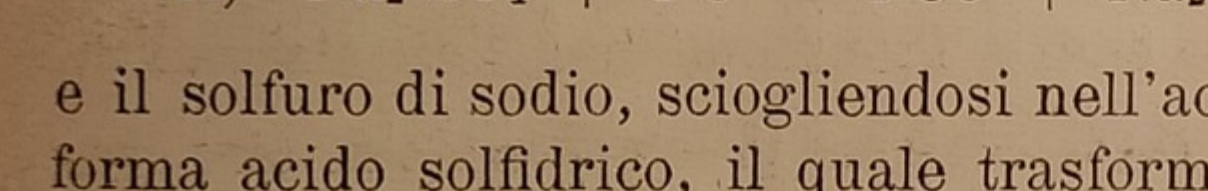
(*) I composti del bismuto mescolati con zolfo e con ioduro potassico e scaldati sul carbone, dànno un'aureola rosso viva di ioduro di bismuto BiI_3.

V. **Formazione dell'hepar.** - Si ottiene una massa dal color bruno fegato, che posta sopra una lastrina di argento ben pulita e umettata con acqua o con una goccia di acido cloridrico diluito, sviluppa acido solfidrico, il quale annerisce l'argento per formazione di solfuro di argento. La reazione è data da tutti i composti dello zolfo.

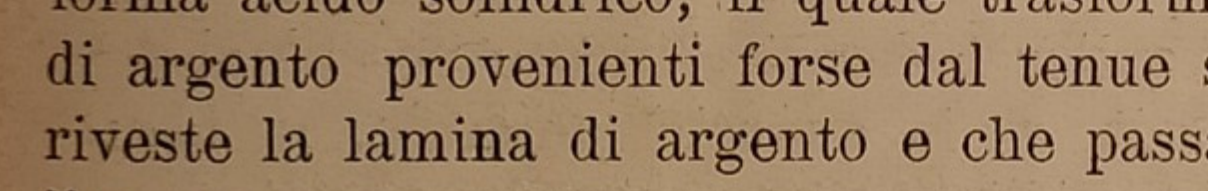
VI. **Masse bianche infusibili.** - Indicano la presenza di composti del calcio, bario, stronzio, del magnesio e dell'alluminio; tutte queste sostanze fortemente riscaldate emettono luce.

VII. **Deflagrazione.** - I nitrati, nitriti, clorati e in generale tutti i composti che per riscaldamento cedono ossigeno, determinano la rapida combustione del carbone.

La formazione dell'hepar è dovuta al fatto che i composti dello zolfo riscaldati con carbonato sodico, dànno origine a solfuro di sodio, secondo le due equazioni:



$$\text{I)}\quad Ca\,SO_4 + Na_2\,CO_3 = Na_2\,SO_4 + Ca\,O + CO_2$$



$$\text{II)}\quad Na_2\,SO_4 + 4\,C = 4\,CO + Na_2\,S$$

e il solfuro di sodio, sciogliendosi nell'acqua e idrolizzandosi, forma acido solfidrico, il quale trasforma in solfuro i cationi di argento provenienti forse dal tenue strato di ossido, che riveste la lamina di argento e che passa in soluzione nell'acqua.

Riscaldamento con nitrato di cobalto. — Nel caso che il saggio di riduzione sul carbone conduca ad ottenere una massa bianca infusibile, si riscalda un po' della sostanza, umettata con una goccia di nitrato di cobalto, alla fiamma ossidante, sopra un pezzo di carbone, osservando dopo pochi minuti le colorazioni prodotte:

Vetro azzurro: borati, fosfati e silicati alcalini;
Massa azzurra infusibile: composti dell'alluminio; fosfati e alcuni silicati di calcio, bario, stronzio.
» **verde:** composti dello zinco.
» **rosa carnicino:** composti del magnesio.
» **grigia:** composti del bario, dello stronzio e del calcio.

I composti d'alluminio scaldati fortemente con nitrato di cobalto dànno il *bleu di Thènard*, massa azzurra, infusibile,

che viene considerata come un alluminato di cobalto. I composti dello zinco forniscono invece il *verde di Rinmann* $CoZnO_2$, considerato come uno zincato di cobalto; è necessario evitare una grande quantità di nitrato di cobalto.

Riduzione con magnesio. — La riduzione di molti composti metallici si ottiene più agevolmente che sul carbone, mediante magnesio metallico, il quale può venir sostituto da sodio e anche da alluminio; non si ottengono in questo caso le caratteristiche aureole degli ossidi. Si effettua il saggio riscaldando, in un tubetto chiuso ad una estremità, un po' della sostanza solida con limatura di magnesio; avvenuta la reazione si tritura la massa in un mortaio e si separano con acqua le pagliuzze metalliche ottenute.

Questa reazione è particolarmente indicata per riconoscere il *fosforo* negli orto, piro e metafosfati, i quali vengono ridotti dal magnesio in fosforo libero, che, con l'eccesso di magnesio, dà fosfuro di magnesio Mg_3P_2. Trattando con acqua il prodotto della reazione, si sviluppa idrogeno fosforato gasoso:

$$Mg_3P_2 + 6H_2O = 3Mg(OH)_2 + 2PH_3$$

riconoscibile all'odore agliaceo caratteristico o perchè si accende a contatto dell'aria, se in quantità notevole. In identiche condizioni i composti dell'*arsenico* dànno origine ad arseniuro di magnesio Mg_3As_2, che, per azione di acido cloridrico, svolge idrogeno arsenicale AsH_3, il quale si riconosce con le sue sensibili reazioni (vedi a pag. 91).

Riscaldamento in tubo chiuso con tiosolfato sodico. — Questo saggio è basato sulla proprietà posseduta dai tiosolfati alcalini di decomporsi per riscaldamento ad alta temperatura, fuori del contatto dell'aria, nei solfati e nei solfuri corrispondenti, con separazione di zolfo:

$$4Na_2S_2O_3 = 3Na_2SO_4 + Na_2S + 4S$$

Se sono presenti altri sali metallici, prendono origine i solfuri corrispondenti, alcuni dei quali si riconoscono alla loro colorazione caratteristica.

Si mescola a tale scopo un po' della sostanza con del tiosolfato sodico, si scalda al rosso scuro e si lascia raffreddare:

Massa gialla, indica i composti dell'arsenico e del cadmio.
» **rosso aranciata**, è data dall'antimonio.
» **nera**, indica composti del ferro, piombo, oro, cobalto, nichel, platino, rame, mercurio, argento, bismuto.
» **verde**, indica composti del cromo e del manganese.

Riscaldamento in tubo chiuso con bisolfato potassico. — Il bisolfato potassico $KHSO_4$ per riscaldamento si decompone liberando acido solforico:

$$2K\,HSO_4 = H_2\,SO_4 + K_2\,SO_4$$

il quale sposta gli acidi dalle loro combinazioni saline e li rende manifesti con i loro caratteri organolettici. Si scaldano perciò fortemente pochi centigrammi di sostanza con un grammo di bisolfato potassico, il quale può essere sostituito da acido solforico concentrato; in questo caso si deve riscaldare a temperatura non troppo elevata, per evitare la decomposizione dell'acido solforico in anidride solforica, i cui vapori bianchi, possono mascherare qualche reazione.

I risultati più importanti che si ottengono sono qui riassunti:

I. **Gas o vapori colorati.** - Rosso bruni con tendenza al giallastro dovuti a vapori nitrosi, principalmente a ipoazotide, provengono da nitriti o da nitrati in presenza di sostanze riducenti.

Giallo verdastri di cloro, da ipocloriti.

Rosso bruni, con odore sgradevole, di bromo, proveniente da bromuri.

Violetti di iodo, dai ioduri.

II. **Gas o vapori incolori e odorosi.** - Odore pungente dovuto agli acidi fluoridrico, cloridrico e acetico, provenienti da fluoruri, da cloruri e da acetati.

Odore di ova putride dovuto ad acido solfidrico, indica la presenza di solfuri.

Odore di mandorle amare, dovuto ad acido cianidrico, proveniente da cianuri, ferrocianuri e ferricianuri.

Odore di zolfo bruciato, da attribuirsi ad anidride solforosa, proveniente da solfiti o da tiosolfati.

III. **Gas o vapori incolori e inodori** costituiti da *ossigeno* (da cromati, permanganati, perossidi) da *anidride carbonica* (proveniente da carbonati), da *ossido di carbonio* (ricavato da formiati, ossalati, tartrati, ferrocianuri e ferricianuri).

I vapori rosso bruni di bromo colorano in giallo una cartina imbevuta di salda di amido, mentre i vapori di iodo la colorano in azzurro. L'acido solfidrico annerisce una cartina all'acetato di piombo. L'acido fluoridrico intacca il vetro rendendolo translucido.

Colorazione della fiamma. — Se si osserva attraverso ad uno spettroscopio (*) lo spettro formato dai raggi emessi da una fiamma contenente delle particelle arroventate di un elemento, si osserva la presenza di una o più linee di colorazione diversa, le quali occupano una posizione fissa e hanno un colore determinato per ogni singolo elemento. Se si conosce allora per ciascuna sostanza elementare il numero, la colorazione e la posizione delle linee spettrali, si può evidentemente avere un mezzo analitico molto conveniente per il riconoscimento delle sostanze, tanto più che sono sufficienti quantità veramente minime di sostanza per produrre nettamente le linee spettrali caratteristiche, ad es. tre milionesimi di milligramma per il sodio. Su questo principio si fonda l'*analisi spettrale*, iniziata da Kirchhoff e Bunsen, che oggi ha raggiunto un grado di perfezione tale da permettere di trovare traccie di sostanze altrimenti non percettibili.

Si sostituisce soventissimo all'esame spettroscopico, l'osservazione della colorazione della fiamma, come essa appare ai nostri occhi; questo processo di ricerca è assai meno sensibile, poichè la sensazione luminosa ricevuta dall'occhio proviene dalla sovrapposizione di una intera gamma di colorazioni. Si richiede un occhio esercitato e i risultati ottenuti non sono sempre rigorosamente sicuri.

Il saggio si effettua allora con la fiamma oscura di una lampada Bunsen e un filo di platino, il quale non colora af-

---

(*) Uno spettroscopio è formato principalmente da un collimatore, un prisma e un canocchiale; il collimatore è un diaframma con fessura longitudinale posto nel fuoco di una lente convergente e serve a fornire un fascio di raggi luminosi paralleli, i quali vengono decomposti dal prisma e dànno origine ad uno spettro. Il cannocchiale serve a vedere nitidamente ingrandito questo spettro.

fatto la fiamma; deve essere perciò ben pulito mediante lavaggi con acido cloridrico diluito e poi con arroventamenti alla lampada Bunsen (*). Si fa aderire sul filo di platino un po' di sostanza umettata con acido cloridrico (i cloruri sono più volatili degli altri sali) e lo si introduce alla base della fiamma, inalzandolo gradatamente sino alla zona di fusione. Operando in siffatta maniera, le sostanze più volatili colorano la fiamma prima delle altre, essendo, come è noto, più bassa la temperatura nella base della fiamma, che nella zona di fusione. Il saggio deve effettuarsi al riparo della luce solare diretta o diffusa.

Le colorazioni visibili sono:

Colorazione rossa: litio (rosso carmino), stronzio (rosso scarlatto).
» **rosso aranciata**: calcio.
» **gialla**: sodio.
» **verde**: bario (verde giallastra), rame (verde smeraldo per i suoi sali, salvo il cloruro), acido borico, acido fosforico.
» **azzurra**: cloruro di rame (azzurro verdastra), antimonio, arsenico, piombo.
» **violetta**: potassio e ammonio.

Si deve notare che quando si tratta di miscele di due o più di queste sostanze, la colorazione non è più netta e può talvolta mascherare quella di un dato elemento; così la colorazione violetta del potassio è nascosta completamente dalla colorazione gialla del sodio. Per ovviare a questo inconveniente si usa interporre fra l'occhio e la fiamma, dei prismi contenenti dei liquidi variamente colorati o più semplicemente dei vetri di vario colore, allo scopo di eliminare alcuni raggi colorati dalla fiamma.

Così un vetro azzurro di cobalto o un prisma riempito di soluzione di indaco, assorbe i raggi gialli dovuti al sodio e lascia apparire quelli del potassio colorati in rosso cremisi. La fiamma del calcio vista attraverso un vetro azzurro ap-

(*) È bene tenere il filo di platino in un tubetto contenente dell'acqua acidulata con acido cloridrico.

pare grigia verdastra, mentre quella dello stronzio presenta tutte le tonalità dal porpora al rosa.

Perle al borace. —. Il borace o tetraborato di sodio $Na_2 B_4 O_7 + 10 H_2 O$ per riscaldamento perde l'acqua di cristallizzazione, gonfia e poi fonde in un liquido denso, che, per raffreddamento, si rapprende in un vetro incoloro, trasparente, il quale scioglie, ad alta temperatura, gli ossidi e i sali metallici, formando dei metaborati:

$$Na_2 B_4 O_7 + Cu O = Cu (BO_2)_2 + 2 Na BO_2$$

Questi metaborati presentano sovente delle colorazioni caratteristiche, utilizzabili nell'analisi chimica.

Per effettuare il saggio, si adopera un filo di platino piegato ad una estremità in modo da formare un occhiello di 2-3 mm. di diametro. Si riscalda il filo al rosso e lo si immerge ancora caldo nel borace in polvere, il quale aderisce al filo di platino; si introduce allora nella fiamma Bunsen e si riscalda sino ad ottenere una *perla* perfettamente trasparente e incolora. Quando è ancora calda, vi si fa aderire una piccola quantità della sostanza da esaminare e si riscalda alla fiamma riducente o a quella ossidante di una lampada Bunsen, sino a che la perla è nuovamente limpida. Si osservano allora le colorazioni che si manifestano a caldo e a freddo.

È necessario introdurre quantità minime di sostanza, per evitare colorazioni troppo intense, salvo a aggiungerne nuove proporzioni se il colore è molto tenue. I risultati ottenuti sono elencati nella tabella seguente:

Perle al borace.

	Fiamma riducente		Fiamma ossidante	
	a caldo	a freddo	a caldo	a freddo
Cobalto . .	azzurra	azzurra	azzurra	azzurra
Cromo . . .	verde giallastra	verde smeraldo	verde giallastra	verde smeraldo
Manganese .	incolora	incolora	rosso violacea	rosso violacea
Nichel . .	grigio opaca	grigio opaca	giallo bruna	bruna rossastra
Ferro . . .	giallo verdastra	giallo verdastra	gialla	incolora
Rame . . .	rosso bruna opaca	rosso bruna opaca	verdastra	verde azzurra

Perle al sal di fosforo. — Il sal di fosforo o fosfato sodico ammonico $Na\,NH_4\,H\,PO_4$ per riscaldamento fonde in un vetro incoloro, trasparente di metafosfato sodico:

$$Na\,NH_4\,H\,PO_4 = Na\,PO_3 + H_2\,O + NH_3$$

che scioglie gli ossidi o i sali metallici formando degli ortofosfati metallici:

$$Cu\,O + Na\,PO_3 = Na\,Cu\,PO_4$$

dei quali alcuni posseggono delle colorazioni caratteristiche, sovente più nitide di quelle ottenute col borace.

Si opera per questo saggio, come per le perle al borace, riscaldando alla fiamma riducente e alla ossidante e osservando le colorazioni sia a caldo, che a freddo.

Perle al sal di fosforo.

	Fiamma riducente		Fiamma ossidante	
	a caldo	a freddo	a caldo	a freddo
Ferro . . .	gialla	incolora	giallo bruna	incolora
Cobalto . .	azzurra	azzurra	azzurra	azzurra
Manganese .	incolora	incolora	rosso violacea	rosso violacea
Cromo . .	verde giallastra	verde smeraldo	verde giallastra	verde smeraldo
Rame . . .	rosso bruna opaca	rosso bruna opaca	verdastra	azzurra verdastra
Nichel . . .	giallo rossastra	giallo rossastra opaca	bruna	gialla rossastra

La silice e molti silicati dànno piccole masse insolubili (*scheletrini silicei*) che nuotano nella perla limpida. Con il borace non si ottengono tali scheletrini, formandosi dei borosilicati solubili.

Perla al sal di fosforo satura di ossido di rame. — Questo saggio presenta uno speciale interesse per la ricerca degli alogeni. Si satura una perla al sal di fosforo di ossido di rame, in modo da ottenerla completamente opaca e bruna; poi vi si fa aderire un po' di sostanza e si riscalda nel punto più caldo della fiamma ossidante. Se sono presenti dei com-

posti alogenici, si forma cloruro, bromuro e ioduro di rame volatili, i quali impartiscono delle colorazioni caratteristiche alla parte della fiamma posta sopra la perla:

colorazione azzurra con tendenza al porpora	.	cloro
» verde azzurrastra	. . . . .	bromo
» verde smeraldo	. . . . .	iodo

Se non si osserva alcuna colorazione non sono presenti gli alogeni; ma bastano piccole traccie di uno di essi per alterare il colore dato dall'altro. Inoltre, anche l'acido borico e i borati, in queste condizioni, colorano la fiamma in verdastro, mascherando le colorazioni dovute agli alogenuri di rame.

Si può anche far uso di un semplice filo di rame, che si immerge, dopo averlo bagnato con acqua, nella sostanza da analizzare o seguire le indicazioni suggerite da Beilstein e riportate a pag. 245.

CAPITOLO VIII.

La soluzione della sostanza.

I caratteri organolettici. — Nell'analisi chimica l'osservazione dei caratteri organolettici può fornire talvolta dei dati sufficientemente esatti per affermare la presenza di una data sostanza o meglio per escluderne molte altre. Si deve quindi tener conto dello stato fisico delle sostanze da esaminare, del loro colore, odore, sapore (con cautela), ecc.

Le sostanze possono presentarsi allo stato amorfo o in cristalli più o meno voluminosi, ed esercitare sulla nostra mano una sensazione varia di peso; ad es. i composti del piombo e del bario sono, a parità di volume, assai più pesanti dei composti di magnesio, sempre leggeri. Le impressioni lasciate sul nostro organo del tatto sono pure assai diverse; le sostanze possono essere untuose, aspre, scabre, ecc.

Il colore è sovente tipico per alcune sostanze; ma quando si tratta di una mescolanza di più sostanze, la sua osservazione diventa malsicura, anche se si guarda la miscela sotto una lente d'ingrandimento. Si deve ancora notare che la colorazione di molte sostanze varia a seconda che esse sono anidre o allo stato di idratazione.

Anche l'odore in alcuni casi è un carattere organolettico importante; noi riconosciamo ad es. la presenza di molte sostanze, quali il cloro, il bromo, l'anidride solforosa, l'acido solfidrico, l'ammoniaca, ecc. dal loro odore caratteristico.

L'azione esercitata da una sostanza sulle papille gustatorie della lingua, varia da una all'altra sostanza, determinando delle sensazioni contraddistinte da speciali denominazioni. Così si dice che il solfato di magnesio è amaro, i sali di ferro sono stittici, il cloruro di sodio è salato, l'acido acetico ha sapore acido, ecc. Si deve naturalmente escludere questo saggio quando si sospetta nella sostanza la presenza di sostanze velenose, come composti di arsenico, cianuri, ecc. e tener presente che le manifestazioni dei diversi caratteri organolettici, variano a seconda della sensibilità degli individui.

Ricerca preliminare dei fluoruri, dei ferro- e ferricianuri. — Mentre i saggi per via secca e l'osservazione dei caratteri organolettici dànno utili indizi sulla natura della sostanza da esaminare, vi sono dei saggi speciali, di grande importanza, i quali forniscono norme precise per l'applicazione del metodo analitico. Così, se una sostanza contiene fluoruri, è necessario riconoscere questi composti prima di procedere all'analisi sistematica, perchè l'acido fluoridrico che nei trattamenti analitici si sviluppa, corrode gli apparecchi e introduce nella sostanza in esame i prodotti della sua azione sopra il materiale dei recipienti.

Si ricercano i *fluoruri*, scaldando una piccola quantità della sostanza con acido solforico conc. in un vasetto di piombo, ricoperto di una lastrina di vetro, sulla quale si è posta una goccia di acqua; se vi sono fluoruri, si svolge acido fluoridrico, che si scioglie nella goccia di acqua e corrode il vetro sottostante. Se vi sono presenti fluosilicati o si tratta di miscele di silicati e di fluoruri, si forma fluoruro di silicio, il quale reagendo con l'acqua dà acido silicico gelatinoso e acido fluoridrico: il vetro viene sempre attaccato e nell'interno della goccia si forma un deposito bianco, opaco, gelatinoso di acido silicico.

Se il saggio dimostra la presenza di composti del fluoro, questi si eliminano riscaldando in una capsula di platino la sostanza con acido solforico, sino a cessazione dello sviluppo dei vapori di acido fluoridrico. Il residuo rappresenta la nuova sostanza da esaminare, tenendo conto dei prodotti eliminati e dell'acido solforico addizionato.

Per riconoscere la presenza di *ferro-* e di *ferricianuri*, si fa bollire un po' di sostanza con carbonati o con idrati alcalini; tutti gli anioni passano allo stato di sali sodici solubili e quindi in soluzione esisteranno il ferro- e il ferricianuro alcalino. Si acidula con acido cloridrico il liquido filtrato e se ne assaggia una porzione con un sale ferroso e un'altra porzione con un sale ferrico. Un precipitato azzurro indica, nel primo caso, la presenza di ferricianuri, nel secondo di ferrocianuri.

La decomposizione di questi sali complessi, che per la loro inattaccabilità agli acidi impediscono la completa dissoluzione

della sostanza, si raggiunge fondendo in una capsula di platino dell'idrato di potassio e aggiungendo a poco a poco la sostanza ridotta in polvere; il residuo si tratta con acqua bollente ed è poi filtrato: nella parte indisciolta si determinano i cationi, mentre nel liquido filtrato si ricercano gli anioni, tenendo conto evidentemente degli anioni e dei cationi introdotti e di quelli eliminati.

Infine si decompone un po' della sostanza primitiva per ebollizione prolungata con acido solforico conc. e nel residuo, dopo l'eliminazione degli altri cationi, si ricercano i metalli alcalini.

Prove di solubilità. — Il metodo d'analisi più usato per la ricerca dei cationi richiede che la sostanza sia allo stato di soluzione; necessita quindi, se il prodotto da esaminare è solido, procedere dapprima alla completa sua dissoluzione, mediante i solventi semplici, qual è l'acqua, o con l'aiuto di solventi chimici, come l'acido cloridrico, il nitrico e l'acqua regia, o mediante gli agenti disaggreganti nel caso che si tratti di sostanze non decomposte dai solventi chimici.

La soluzione della sostanza si deve effettuare secondo un ordine sistematico, con assaggi preliminari fatti su piccole porzioni del prodotto in esame, il quale deve essere preventivamente ridotto in polvere finissima, allo scopo di facilitare l'intimo contatto fra il solvente e la sostanza da sciogliere.

I solventi si fanno agire successivamente nell'ordine qui sotto indicato:

1. Acqua.
2. Acido cloridrico diluito e concentrato.
3. Acido nitrico.
4. Acqua regia.

Solubilità nell'acqua. — Sopra circa mezzo grammo di sostanza posta in un tubo da saggio si versano da 5 a 10 cc. di acqua distillata e si riscalda per qualche tempo all'ebollizione, aggiungendo nuova acqua, se è necessario. Se tutta la sostanza si è sciolta e per raffreddamento la soluzione ri-

mane limpida (*), si scioglie la sostanza prelevata per la ricerca dei cationi nella quantità necessaria di acqua distillata, facilitando la dissoluzione con il riscaldamento.

Solubilità nell'acido cloridrico. — Se la sostanza non è completamente solubile nell'acqua, si tratta una nuova porzione della sostanza in un tubo da saggio con 2-3 cc. di acqua, si agita vivamente e poi a goccia a goccia si aggiunge acido cloridrico diluito, riscaldando per qualche tempo. Se l'acido cloridrico diluito non è capace di portare in soluzione tutta la sostanza, lo si sostituisce con acido cloridrico concentrato, riscaldando all'ebollizione.

Solubilità nell'acido nitrico. — Nel caso della incompleta soluzione nell'acido cloridrico, si fa agire sopra una nuova porzione di sostanza dell'acido nitrico diluito, previa aggiunta di 2-3 cc. di acqua, riscaldando all'ebollizione. Non è necessario far intervenire l'acido nitrico concentrato, ma è preferibile nel caso della incompleta solubilità adoperare tosto l'acqua regia.

Solubilità nell'acqua regia. — Sopra mezzo grammo di sostanza posta in un tubo d'assaggio si aggiungono circa 10 cc. di acido cloridrico conc., e quando è cessata ogni reazione, si versano da 3 a 4 cc. di acido nitrico conc., agitando e riscaldando dolcemente sino alla scomparsa dei vapori nitrosi. Se si ottiene un liquido limpido anche a freddo è segno che la sostanza è solubile completamente nell'acqua regia.

Nota in tal modo la solubilità della sostanza in un dato solvente, per la ricerca dei cationi, si scioglie la quantità di sostanza prelevata nel solvente, tenendo presente che è necessario evitare un eccesso di acidi; per cui se la soluzione è stata effettuata con acidi concentrati o con acqua regia, si deve evaporare la soluzione in una capsula di porcellana sopra un bagno-maria sino a secchezza e sciogliere il residuo con

---

(*) Molte sostanze, come il cloruro di piombo, si sciolgono a caldo, ma tornano a separarsi per raffreddamento; è quindi necessario, prima di dichiarare la solubilità completa di una sostanza, lasciare raffreddare il liquido. Lo stesso dicasi per la solubilità negli acidi.

acqua lievemente acidulata con l'acido adoperato come solvente. Nel caso dell'acqua regia si adopera acqua acidulata con acido cloridrico.

Durante le prove di solubilità, è bene tener conto di tutti i fenomeni che si manifestano: cambiamento di colore, sviluppo di gas, ecc., i quali sono di aiuto per l'apprezzamento della costituzione della sostanza analizzata.

Disaggregazione. — Se la sostanza non è tutta solubile nell'acqua regia, si deve procedere alla disaggregazione del residuo insolubile. Si fa agire in tal caso sopra una quantità conveniente di sostanza dell'acqua regia, riscaldando sino a completa cessazione dello sviluppo dei vapori nitrosi e poi si evapora a bagno maria in una capsula di porcellana. Il residuo secco è ripreso con acqua cloridrica; si filtra in seguito, lavando quanto sta sul filtro con acqua bollente, allo scopo di esportare tutte le particelle solubili.

Il residuo lasciato dall'acqua regia può contenere principalmente le sostanze seguenti:

zolfo	solfato di piombo
carbone	» » bario
cloruro d'argento	» » calcio
anidride antimonica	» » stronzio
» stannica	ossido di alluminio
» silicica	cromato di ferro
silicati	ossido di cromo
fluosilicati	» nicheloso

La presenza di queste diverse sostanze si può rivelare con i saggi per via secca. Per riduzione sul carbone, con carbonato sodico-potassico, si riconoscono i composti dell'argento, piombo, stagno e antimonio; la perla al sal di fosforo ci dà, con gli scheletrini silicei, l'indizio di silicati e con la sua colorazione rivela nel tempo stesso la presenza di composti del ferro, del cromo e nichelosi. La prova dell'hepar indica se sono presenti solfati, ecc.

Poichè la disaggregazione si suole effettuare in crogiuoli di platino, i quali sono facilmente attaccati dai composti di argento, piombo, antimonio e stagno, è necessario procedere immediatamente all'eliminazione di queste sostanze. A tale

scopo si pone il residuo da disaggregare in un recipiente di vetro, si aggiunge dello zinco in polvere (poco più della metà in volume del residuo stesso) e dell'acido solforico diluito, riscaldando su bagno-maria e agitando di tanto in tanto. Si aggiunge, quando la reazione rallenta, nuovo acido solforico, sino a completa trasformazione dello zinco. L'idrogeno che si libera allo stato nascente, riduce i sali metallici e le anidridi antimonica e stannica; i rispettivi elementi liberati si raccolgono sopra un filtro e si lavano con acido solforico diluito e caldo per esportare le ultime traccie di zinco e poi con acqua bollente sino a che il filtrato non ha più reazione acida. Dal residuo si esporta con acido cloridrico conc. e caldo lo stagno; nella nuova parte indisciolta, per trattamento con acido nitrico diluito e riscaldato, si allontana il piombo, l'argento, mentre l'antimonio passa allo stato di triossido, che si scioglie per ultimo in acqua regia. In queste tre diverse soluzioni: nell'acido cloridrico, nel nitrico e nell'acqua regia, si ricercano gli elementi accennati con il metodo sistematico che esporremo in seguito.

Il residuo, privato dell'argento, piombo, stagno e antimonio, si essica a 100° C. e lo si arroventa fortemente all'aria per bruciare lo zolfo e il carbone che possono essere presenti; si ottiene così un prodotto sul quale si fanno agire gli altri agenti disaggreganti.

Disaggregazione col carbonato sodico-potassico. — Si mescola la sostanza con 4-5 volte il suo volume di carbonato sodico-potassico secco, si pone la miscela in un crogiuolo di platino e si scalda dapprima alla lampada Bunsen e poi con una fiamma a soffieria, sino a che cessi lo sviluppo di gas dalla massa fusa. Dopo raffreddamento, si pulisce il crogiuolo all'esterno e lo si introduce in una capsula riempita di acqua, la quale si riscalda all'ebollizione, sino a che la massa fusa si è staccata dal crogiuolo. Si filtra e una porzione del filtrato si saggia con cloruro di bario per ricercare l'anione SO_4'', la cui presenza è indicata da un precipitato bianco di solfato baritico.

Se è presente il ione SO_4'' si tratta il prodotto della fusione con acqua all'ebollizione, si filtra per raccogliere la

parte indisciolta, che si lava ancora con acqua distillata, allo scopo di eliminare tutti i solfati; questa parte indisciolta, contenente i carbonati, gli ossidi metallici formati nella disaggregazione e le sostanze non attaccate dal carbonato sodico, si fa bollire con acido cloridrico diluito, filtrando dopo qualche tempo. Si ottiene in questo modo: *a)* una soluzione acquosa contenente l'eccesso di carbonato sodico-potassico, i solfati e silicati alcalini formatisi nella disaggregazione, oltre a fluoruri, borati, fosfati, cromati, ecc.; *b)* una soluzione cloridrica, che si analizza, separatamente dalla soluzione acquosa.

Se non sono presenti ioni SO_4'' si scioglie tutta la massa fusa subito nell'acido cloridrico, non potendosi più formare, come nel primo caso, nuovi solfati insolubili per azione dei solfati alcalini sui carbonati solubilizzati dall'acido cloridrico.

Disaggregazione con bisolfato potassico $KHSO_4$. — La parte non disciolta dall'acido cloridrico nella precedente operazione è costituita da ossidi di alluminio, di ferro e di cromo. Si mescola con bisolfato potassico e si scalda in un crogiuolo di platino sino a fusione del solfato acido di potassio; gli ossidi vengono trasformati in solfati:

$$Fe_2O_3 + 6\,KHSO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3\,K_2SO_4 + 3\,H_2O$$

solubili nell'acqua.

Disaggregazione dei silicati. — La fusione con il carbonato sodico-potassico, impedisce che nel prodotto della disaggregazione si possano ricercare i metalli alcalini; per effettuare la loro ricerca è necessario ricorrere ad altri agenti, come l'acido fluoridrico. Si opera allora così: la sostanza da trattare, proveniente dall'eliminazione del carbonio e dello zolfo, si pone in una capsula di piombo, la si umetta con acqua acidulata con acido solforico, e la si mescola con 5 volumi circa di acido fluoridrico, riscaldando a bagno-maria, sotto una cappa a forte tiraggio. Quando cessa lo sviluppo di fumi, si aggiunge nuovo acido fluoridrico, tirando a secco; in ultimo si riscalda a fuoco diretto il crogiuolo per trasformare i fluoruri formatisi nei corrispondenti solfati solubili ed eliminare l'eccesso di acido solforico. Dopo raffreddamento si scioglie in acqua la massa e si separano per filtrazione le particelle insolubili.

Tavola della solubilità dei principali sali. — A guisa di complemento raggruppiamo qui i principali sali solubili nell'acqua.

Acetati. - Tutti; gli acetati di piombo, di argento e l'acetato mercuroso sono poco solubili.

Arseniati e *arseniti.* - Solo quelli dei metalli alcalini.

Borati. - Quelli dei metalli alcalini sono facilmente solubili; gli altri sono sovente solubili nel cloruro ammonico.

Bromuri. - Tutti solubili, salvo quelli di argento, piombo, il bromuro mercuroso, il rameoso.

Carbonati. - Sono solubili i carbonati e i bicarbonati dei metalli alcalini, oltre ai bicarbonati di calcio, bario, stronzio, magnesio, ferro e manganese.

Cianuri. - Soltanto quelli dei metalli alcalini e alcalino-terrosi e il cianuro mercurico.

Clorati. - Tutti solubili.

Cloruri. - Si sciolgono nell'acqua, salvo il cloruro di argento, il cloruro mercuroso, rameoso, platinoso, auroso, l'ossicloruro di antimonio, di magnesio. Il cloruro di piombo è poco solubile.

Cromati. - Quelli dei metalli alcalini, del calcio, stronzio, manganese, rame, zinco, magnesio e il cromato ferroso sono facilmente solubili.

Ferricianuri e *ferrocianuri.* - Soltanto quelli dei metalli alcalini e alcalinoterrosi.

Fluoruri. - Sono molto solubili i fluoruri alcalini, di argento e di stagno.

Fosfati. - Soltanto quelli dei metalli alcalini e i fosfati monometallici alcalino-terrosi.

Ioduri. - Tutti solubili, salvo il ioduro d'argento, di mercurio, di piombo e il ioduro rameoso.

Ipocloriti. - Tutti solubili.

Manganati. - Tutti solubili.

Nitrati. - Tutti solubili, salvo i nitrati basici di mercurio, bismuto e piombo.

Nitriti. - Tutti solubili; il nitrito d'argento lo è poco.

Ossalati. - Quelli dei metalli alcalini; gli altri dànno con gli ossalati alcalini delle combinazioni complesse facilmente solubili nell'acqua.

Perclorati. - Tutti solubili.

Permanganati. - Tutti solubili.

Silicati. - Solo gli alcalini.

Solfati. - Tutti solubili, salvo quelli di calcio, bario, stronzio e piombo e alcuni solfati basici.

Solfocianati. - Sono solubili quelli dei metalli alcalini, alcalino-terrosi, di rame e di ferro; il solfocianato mercurico è poco solubile.

Solfuri. - Solo quelli dei metalli alcalini, di bario e stronzio; il solfuro di calcio è poco solubile.

Tiosolfati. - Quasi tutti solubili; i tiosolfati di argento, di piombo e di bario lo sono poco.

I sali insolubili nell'acqua sono più o meno facilmente disciolti dall'acido cloridrico, oppure dal nitrico, salvo il cloruro, il bromuro, il ioduro e il cianuro d'argento, il cloruro platinoso, i solfati di bario, stronzio, piombo, il fluoruro di calcio, il solfuro mercurico, l'anidride silicica e molti silicati, il cromato di piombo fuso, gli ossidi di alluminio, antimonio ($Sb_2 O_4$) fortemente riscaldati.

CAPITOLO IX.

Ricerca sistematica dei cationi.

Generalità. — Nell'analisi sistematica si adoperano sempre tre specie di reattivi che sono fatti reagire successivamente: quelli generali, per separare in grandi gruppi tutti i costituenti che si comportano similmente sotto il reattivo; quelli speciali per la suddivisione di tali gruppi ed infine i reattivi caratteristici e sensibili per la ricerca di ciascun costituente. I reattivi generali normalmente impiegati distinguono i seguenti gruppi:

I. - Gruppo dell'acido cloridrico.
II. - Gruppo dell'acido solfidrico in soluzione acida.
III. - Gruppo dell'idrato ammonico, in presenza di cloruro ammonico.
IV. - Gruppo del solfuro ammonico.
V. - Gruppo del carbonato ammonico.
VI. - Gruppo del magnesio e dei metalli alcalini.

Ciascun reattivo generale e speciale deve essere aggiunto solo dopo aver allontanato completamente i composti insolubili prodotti dal reattivo precedente, ciò che si riconosce facilmente, aggiungendo qualche goccia del reattivo al liquido filtrato, il quale deve rimanere limpido. In caso contrario è necessario aggiungere nuove quantità del reattivo e separare il precipitato formato, che si mescola con quello prodotto precedentemente dal reattivo stesso. Se un reattivo generale non produce alcuna precipitazione, si può concludere l'assenza dei cationi del gruppo, e si fa in tale caso agire immediatamente il reattivo generale che segue.

Le soluzioni da sottoporsi all'azione dei singoli reattivi debbono essere sempre limpidissime e tali si possono rendere per filtrazione. È necessario che i recipienti adoperati: tubi da saggio, palloni, capsule, ecc. siano sempre ben puliti e lavati con acqua distillata.

I.

Gruppo dell'acido cloridrico.

Il primo gruppo comprende i cationi: $Pb^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$ e $Hg^{\cdot}$, i cui cloruri sono difficilmente solubili e vengono precipitati nelle loro soluzioni acquose o nitriche dall'anione Cl', fornito dall'acido cloridrico. La soluzione da sottoporsi all'azione di questo reattivo generale deve essere leggermente acida o neutra; da una soluzione alcalina l'acido cloridrico può separare anche acido silicico, borico, antimonico, zolfo (dai polisolfuri e tiosolfati), solfuri metallici (dai loro solfosali). Se quindi il liquido da analizzare è alcalino, prima di trattarlo con acido cloridrico, lo si deve acidificare con acido nitrico, e separare il precipitato che eventualmente si forma, analizzandolo a parte.

Una soluzione cloridrica o ottenuta con acqua regia non può contenere i cationi del primo gruppo e va in conseguenza sottoposta subito all'azione del reattivo generale del secondo gruppo.

Metodo di analisi. — Ad una porzione della soluzione da analizzare si aggiungono a freddo due o tre goccie di acido cloridrico, agitando; se non si ha precipitato si esclude la presenza dei cationi del primo gruppo e si passa tosto alla ricerca del gruppo successivo. Se invece si ottiene un precipitato si tratta tutta la soluzione con acido cloridrico, evitandone un grande eccesso. A tal uopo è bene, dopo averne versato alcuni cc., lasciar depositare il precipitato e aggiungere alcune goccie di acido cloridrico nel liquido limpido soprastante e così di seguito, sempre lasciando depositare il precipitato prima di aggiungere nuovo reattivo, sino a che un'ultima addizione non determina più alcuna precipitazione.

Il precipitato dei cloruri di piombo, di argento e di cloruro mercuroso si raccoglie sopra un filtro, lo si lava una volta sola con un poco di acqua fredda, unendo l'acqua di lavaggio al liquido filtrato, il quale contiene i cationi degli altri gruppi.

Il precipitato (*) si tratta sul filtro stesso più volte con acqua bollente: il cloruro di piombo si scioglie e nella soluzione (**) si ricercano i cationi di $Pb^{\cdot\cdot}$ aggiungendo qualche goccia di cromato potassico (precipitato giallo di $PbCrO_4$) o di acido solforico (precipitato bianco di $PbSO_4$).

Il residuo insolubile nell'acqua bollente si tratta, pure sul filtro stesso, con idrato ammonico, il quale fa annerire il cloruro mercuroso, mentre scioglie il cloruro d'argento. La soluzione del cloruro d'argento ammoniacale si *acidifica* con acido nitrico, il quale riprecipita il cloruro d'argento, bianco, caseoso.

La separazione e il riconoscimento dei cationi del primo gruppo si riassume nel quadro seguente:

I Gruppo - Reattivo generale: HCl.

La soluzione della sostanza si tratta a freddo con HCl in lieve eccesso, e si filtra:			
Filtrato Si conserva per i gruppi successivi dopo essersi assicurati che non precipita con HCl.	**Precipitato.** Si tratta più volte sul filtro stesso con acqua bollente:		
	Filtrato Con H_2SO_4 dà precipitato bianco — Con K_2CrO_4 fornisce precipitato giallo: **$Pb^{\cdot\cdot}$**	**Parte indisciolta.** Si tratta sul filtro stesso con idrato ammonico:	
		Filtrato Per acidificazione con HNO_3 dà precipitato bianco: **$Ag^{\cdot}$**	**Residuo** È annerito: **$Hg^{\cdot}$**

In presenza di molto cloruro mercuroso, il cloruro d'argento può non sciogliersi nell'idrato ammonico, poichè questo

(*) In generale, quando non sia possibile analizzare subito i precipitati, è bene non lasciarli sul filtro esposti all'aria o ai gas che costantemente si trovano nei laboratori chimici, ma conservarli in un recipiente sotto acqua. Si rompe a tal fine il filtro nel suo fondo e con la spruzzetta vi si getta un violento getto d'acqua, facendo discendere il precipitato nel recipiente sottostante, che si chiude con un tappo o con uno zaffo di cotone. È bene incollare sul recipiente un cartellino indicante la provenienza del precipitato da analizzare.

(**) Per raffreddamento da questa soluzione può separarsi il cloruro di piombo in bei cristalli bianchi, aghiformi.

reattivo decompone il cloruro mercuroso in mercurio metallico, il quale mette in libertà l'argento dal cloruro d'argento. In tal caso l'argento si ricerca per via secca, impastando la sostanza nera rimasta sul filtro con carbonato sodico-potassico e riscaldando alla fiamma riducente sul carbone. Se vi è argento si formano delle pagliette metalliche bianche.

II.

Gruppo dell'acido solfidrico.

Il secondo gruppo comprende i cationi dei seguenti elementi: As, Sb, Sn, Au, Pt, $Hg^{\cdot\cdot}$, Pb, Bi, Cd e Cu, i cui solfuri sono insolubili nell'acqua e negli acidi di media concentrazione. La reazione della soluzione da trattarsi con acido solfidrico deve essere costantemente acida per presenza di un acido libero, non essendo sufficiente che la reazione acida dipenda dalla presenza di sali acidi o neutri, che per idrolisi liberano un certo numero di idrogenioni. E preferibile aggiungere qualche goccia di acido cloridrico diluito; ma se la soluzione è già molto acida, si rende necessario concentrarla per evaporazione, onde eliminare la maggior parte dell'acido volatile, e poi nuovamente diluirla, poichè la soluzione da sottoporsi all'azione dell'acido solfidrico deve essere diluita per facilitare la dissociazione dell'acido solfidrico negli anioni S'' reagenti. Durante la precipitazione si deve saggiare di tanto in tanto la reazione del liquido con una cartina di tornasole, poichè se la soluzione contiene cromati, bicromati, arseniati alcalini, i metalli uniti agli anioni $Cr\,O_4''$, $Cr_2\,O_7''$ e $As\,O_4'''$ si uniscono agli acidi presenti e la reazione da acida diventa neutra; in queste condizioni l'acido solfidrico può precipitare altri cationi.

La soluzione da sottoporre all'azione dell'acido solfidrico deve essere inoltre riscaldata moderatamente a 60° C. per impedire la separazione dei solfuri allo stato colloidale e per facilitare la riduzione dell'acido arsenico operata dal reattivo stesso. Questa riduzione può raggiungersi anche con l'addizione, prima dell'acido solfidrico, di anidride solforosa in so-

luzione acquosa. A causa del suo potere riducente l'acido solfidrico precipita talvolta dello zolfo amorfo, bianchiccio, che per ebollizione si agglomera; lo si può riconoscere per la sua solubilità nel solfuro di carbonio e per la proprietà di bruciare con piccola fiamma azzurrognola.

L'acido solfidrico si adopera per piccole quantità allo stato di soluzione acquosa; ma quando è necessario consumarne assai, come per una precipitazione completa, onde evitare un volume ingombrante di liquido, si ricorre ad una corrente gasosa del reattivo, il quale si fa gorgogliare lentamente nel liquido da precipitare, mediante un tubo di vetro pulito, che arriva sin quasi al fondo del recipiente.

Metodo di analisi. — Una porzione del liquido separato dal precipitato ottenuto con acido cloridrico, oppure della soluzione primitiva se questa non precipitò con il reattivo del primo gruppo (acidificata se è necessario), si tratta con qualche cc. di acido solfidrico in soluzione, riscaldando a 60°. Se non si ottiene precipitato si escludono i cationi del secondo gruppo e si passa alla ricerca dei gruppi successivi. Se invece si ottiene un precipitato si sottopone tutto il liquido, riscaldando a 60°, all'azione di una corrente di acido solfidrico sino a precipitazione completa, cioè sino a che alcuni cc. del filtrato non precipitano più con il reattivo. Si filtra e il filtrato si conserva per le ulteriori ricerche.

La separazione dei cationi di questo gruppo è fondata sul diverso comportamento di alcuni solfuri, i quali funzionano da solfoanidridi, cioè si sciolgono nei solfuri alcalini. Si deve adoperare polisolfuro d'ammonio per sciogliere il solfuro stannoso, benchè questo reattivo eserciti qualche potere solvente sopra il solfuro di rame. Praticamente, la massa di solfuri raccolta sul filtro si lava con alcuni cc. di acqua solfidrica, e si lascia asciugare. Una porzione del precipitato si riscalda moderatamente con qualche cc. di solfuro d'ammonio giallo, evitando una prolungata ebollizione; si possono avere i seguenti due casi:

1. Il liquido è limpido, perchè il solfuro ammonico giallo ha disciolto tutti i solfuri presenti e allora l'intera massa dei solfuri è analizzata secondo il metodo del 1° sottogruppo indicato più avanti.

2. Il liquido è torbido: in questo caso può darsi che il polisolfuro di ammonio non abbia disciolto nessuno dei solfuri, oppure non li abbia sciolti completamente. Si filtra e il filtrato si evapora in una capsula di porcellana, osservando se rimane un residuo giallo, rosso o nero di solfuro metallico o meglio si *acidifica* il filtrato con acido cloridrico o solforico diluito e si osserva la natura del composto insolubile formatosi. Se si ottiene un precipitato bianco lattiginoso, costituito da particelle finissime di zolfo amorfo, (il quale proviene dalla decomposizione del polisolfuro d'ammonio adoperato, sotto l'azione degli acidi aggiunti) è segno che il solfuro d'ammonio non ha sciolto nulla, cioè mancano i cationi del 1° sottogruppo e si tratta subito l'intera massa dei solfuri con il metodo del 2° sottogruppo.

Se invece l'acido cloridrico o il solforico provoca la separazione di un precipitato fioccoso, pesante, giallo od aranciato, è segno della presenza contemporanea di solfuri solubili nel polisolfuro di ammonio e di quelli insolubili. Si deve allora trattare tutta la massa dei solfuri con un eccesso di solfuro d'ammonio giallo, riscaldando moderatamente senza far bollire, e filtrando dopo riposo. Il liquido filtrato si decompone con acido solforico o cloridrico diluito, il precipitato ottenuto si raccoglie sopra un filtro e, dopo lavaggio con acqua solfidrica, si analizza secondo il metodo del 1° sottogruppo; la parte insolubile nel solfuro di ammonio si analizza a sua volta, dopo lavaggio con acqua solfidrica, secondo il metodo del 2° sottogruppo.

1° Sottogruppo.

Comprende i solfuri di arsenico, antimonio e di stagno, oltre a piccole quantità di solfuri di oro e di platino. La massa dei solfuri, asciutta più che è possibile, si riscalda in una capsula con acido cloridrico conc. sino a che cessa ogni sviluppo di acido solfidrico (una cartina all'acetato di piombo non deve annerire); rimangono disciolti i solfuri di antimonio e di stagno. Si filtra e il liquido filtrato si concentra a piccolo volume se è necessario. Alcune goccie del liquido si pongono sopra una lamina di platino e si toccano con un

bastoncino di stagno (od anche di zinco) ben pulito: se sul platino si forma una macchia nera, aderente, insolubile nell'acido cloridrico, la presenza dell'antimonio è constatata. La soluzione cloridrica restante si tratta con zinco metallico, e quando lo sviluppo di idrogeno è cessato, si toglie lo zinco inalterato e si raccoglie sopra un filtro la polvere nera separatasi, la si lava con acqua e la si fa bollire con acido cloridrico piuttosto concentrato. Si forma del cloruro stannoso (mentre l'antimonio rimane inalterato), la cui presenza si riconosce, perchè l'aggiunta di qualche goccia di cloruro mercurico nel liquido filtrato determina la formazione di un precipitato bianco o grigio di cloruro mercuroso, misto a mercurio metallico.

I solfuri rimasti indisciolti nel primo trattamento con acido cloridrico conc., costituiti da solfuri di arsenico, di oro e di platino, oltre a zolfo, si lavano sul filtro stesso con acqua e poi si fanno bollire in una capsula con acido nitrico concentrato, sino a che sia cessato lo sviluppo dei vapori rutilanti formati dagli ossidi di azoto; si filtra in seguito.

La soluzione contiene l'arsenico allo stato di acido arsenico, il quale si riconosce evaporando il liquido a piccolo volume, aggiungendo idrato ammonico sino a reazione alcalina, e poi del cloruro di magnesio; si separa l'arseniato magnesico ammonico $Mg\ NH_4\ As\ O_4$ bianco, cristallino, che si forma dopo riposo, se la quantità di acido arsenico è limitata. Si può anche trattare la soluzione nitrica, svaporata sino a secchezza, con un po' di acqua e una goccia di nitrato d'argento, neutralizzando attentamente con idrato ammonico molto diluito. La comparsa di un precipitato rosso mattone dovuto all'arseniato d'argento $Ag_3\ As\ O_4$ indica la presenza di ioni d'arsenico. Si deve evitare un eccesso di idrato ammonico, per la grande solubilità dell'arseniato d'argento in questo reattivo.

La parte rimasta indisciolta nell'acido nitrico contiene i solfuri di oro e di platino; si secca a 100° C. e poi si mette in disparte, per unirla al residuo ottenuto nel secondo sottogruppo e pure formato dalla porzione di questi solfuri che non fu sciolta dal solfuro ammonico.

2° Sottogruppo.

Comprende i solfuri di piombo, rame, bismuto, cadmio, oro, platino e il solfuro mercurico. La parte dei solfuri indisciolti dal polisolfuro d'ammonio si fa bollire dolcemente in una capsula con acido nitrico diluito (avente la densità di 1,2 e ottenuto mescolando 1 vol. di HNO_3 conc. con 2 vol. di acqua): si sciolgono allo stato di nitrati i solfuri di cadmio, rame, bismuto e buona parte del solfuro di piombo, il quale viene ossidato in piccola proporzione allo stato di solfato di piombo insolubile e rimane con dello zolfo e con i solfuri di oro, platino e il solfuro mercurico nella parte non disciolta dall'acido nitrico.

Si filtra: la soluzione nitrica filtrata si evapora sino a piccolo volume, per eliminare l'eccesso di acido nitrico, si diluisce con un po' di acqua e si tratta con acido solforico in leggero eccesso: la formazione di un precipitato pesante, bianco di $Pb\,SO_4$ indica la presenza di cationi di piombo (*). Se si è ottenuto questo precipitato, si filtra e il filtrato si soprasatura con idrato ammonico, il quale precipita un sale basico di bismuto bianco, fioccoso, mentre agisce sui cationi di rame formando un liquido colorato in un bell'azzurro, contenente un sale complesso cupriammonico solubile. In presenza del precipitato si filtra: sul filtro rimane il sale basico di bismuto, in cui si conferma la presenza del bismuto, sciogliendolo nell'acido cloridrico e aggiungendo cloruro stannoso previamente addizionato di idrato sodico in eccesso (vedi pag. 36): si deve formare un precipitato nero di bismuto metallico. La soluzione ammoniacale che è passata attraverso al filtro (**) può essere azzurra o incolora; nel primo caso

---

(*) Se non si è constatata nel primo gruppo la presenza del piombo, salvo nel caso che il piombo siasi trovato in piccole quantità, non precipitate dall'acido cloridrico, è inutile questo trattamento con acido solforico. Si fa agire immediatamente sulla soluzione nitrica dei solfuri un eccesso di idrato ammonico, come è detto in seguito.

(**) Osservare che non precipiti più con l'idrato ammonico.

contiene rame, nel secondo si esclude la presenza di questo elemento. Se il liquido è azzurro, se ne prende una piccola porzione, si *acidifica* con acido cloridrico e si tratta con qualche goccia di ferrocianuro potassico: un precipitato rosso bruno di ferrocianuro di rame $Cu_2 Fe Cy_6$ conferma il rame. Alla rimanente parte della soluzione ammoniacale azzurra, si aggiunge cianuro potassico sino a decolorazione completa, e si tratta con acido solfidrico: un precipitato giallo indica il cadmio.

Se al contrario il rame è escluso e quindi il liquido ammoniacale non è azzurro, si aggiunge nella soluzione dell'acido solfidrico: anche in queste condizioni la presenza di un precipitato giallo lascia constatare il cadmio.

La parte dei solfuri rimasta inalterata dall'azione dell'acido nitrico e contenente i solfuri di oro, platino, oltre a zolfo, solfuro mercurico e solfato di piombo, si fa seccare a 100° e quando è perfettamente secca si stacca dal filtro, e la si unisce alla porzione contenente i solfuri di oro e di platino ottenuta come residuo nel primo sottogruppo. Per constatare la presenza di solfuro mercurico se ne riscalda fortemente una piccola porzione in un tubicino chiuso: il solfuro mercurico dà origine ad un sublimato nero, caratteristico sulle pareti superiori del tubo. La rimanente parte si riscalda fortemente all'aria in una capsula, per liberare l'oro e il platino metallico; il residuo è trattato con acqua regia, e la soluzione, evaporata sino a secco e poi ripresa con un po' di acqua, è addizionata di acido ossalico, riscaldando all'ebollizione. Se vi è oro si forma un precipitato giallo o bruno, che si separa per filtrazione; il filtrato si concentra e si addiziona di cloruro ammonico e di alcool. In presenza di platino si forma un precipitato giallo di cloroplatinato ammonico $(NH_4)_2 Pt Cl_6$.

Se non sono presenti nè oro, nè platino, il mercurio si riconosce sciogliendo il residuo nero lasciato dall'acido nitrico nell'acqua regia, svaporando quasi a secco per eliminare gli acidi liberi, aggiungendo un po' di acqua e poi addizionando il liquido, filtrato se è necessario, di qualche cc. di cloruro

stannoso: precipitato bianco o grigio di cloruro mercuroso, misto a mercurio metallico, indica il mercurio (*).

Riassumendo, le operazioni per la ricerca dei cationi del 2° gruppo sono le seguenti:

II Gruppo - Reattivo generale: H_2S in soluzione acida.

La soluzione in cui si ricercano gli ioni del secondo gruppo, resa leggermente acida con HCl se è necessario, e riscaldata a 60°, si precipita con H_2S, indi si filtra:

Filtrato

Dopo essersi assicurati che non precipita più con H_2S, si conserva per le ulteriori ricerche.

Precipitato

Se ne tratta una porzione con polisolfuro d'ammonio, riscaldando leggermente:

a) il liquido è limpido: si tratta tutto il precipitato di solfuri col metodo *A* del primo sottogruppo;

b) il liquido è torbido; si filtra e il filtrato si acidifica con H_2SO_4 diluito:

1) se si ha un precipitato bianco, lattiginoso, di solo zolfo si tratta tutto il precipitato dei solfuri col metodo *B* del secondo sottogruppo;

2) se il precipitato non è bianco, lattiginoso, si fa riscaldare a lungo, a mite calore, tutta la massa dei solfuri con polisolfuro di ammonio e si filtra:

Residuo

Si analizza, dopo lavaggio con H_2O, seguendo il metodo *B* del secondo sottogruppo.

Filtrato

Si tratta con H_2SO_4 diluito in eccesso e il precipitato, raccolto su un filtro e lavato con acqua, si analizza seguendo il metodo *A* del primo sottogruppo.

(*) Le piccole quantità di solfato di piombo presenti nel residuo insolubile nell'acido nitrico si possono riconoscere trattando il residuo, prima dell'acqua regia, con acetato o tartrato ammonico in presenza di idrato ammonico, e saggiando la soluzione con cromato potassico: si deve ottenere un precipitato giallo di $PbCrO_4$.

Metodo A: Solfuri solubili nel solfuro d'ammonio.

I solfuri, ben lavati e asciutti, si fanno bollire con HCl concentrato; poi si filtra:

Filtrato

Alcune goccie poste su lamina di platino e toccate con bastoncino di stagno dànno macchia nera, aderente: indizio di

Sb

Al liquido restante si aggiunge zinco, e quando cessa lo sviluppo gasoso, si separano lo stagno e l'antimonio precipitati, si fanno bollire con HCl conc. e al liquido filtrato si aggiunge $HgCl_2$: precipitato bianco o grigio indica

Sn

Residuo indisciolto

Si fa bollire dopo lavaggio con acqua, con HNO_3 concentrato:

Liquido filtrato

Si evapora a piccolo volume, si aggiunge NH_4OH sino a reazione alcalina, e poi $MgCl_2$: precipitato bianco, cristallino, che si forma talvolta per riposo, indica

As

Residuo

Contiene solfuri di oro e platino e si unisce al residuo egualmente costituito, ottenuto nel secondo gruppo (vedi tavola seguente).

Metodo B: Solfuri insolubili nel solfuro di ammonio.

I solfuri, ben lavati, si fanno bollire con HNO_3 diluito; indi si filtra:

Residuo

Si unisce al residuo contenente oro e platino proveniente dal primo sottogruppo.

Si essica a 100° e una parte si riscalda in tubo chiuso: sublimato nero indica

$Hg^{\cdot\cdot}$

La rimanente parte si riscalda fortemente in una capsula, si tratta il residuo con acqua regia e il liquido, svaporato a secco e ripreso con H_2O, si fa bollire con $H_2C_2O_4$: precipitato giallo o bruno indica

$Au^{\cdot\cdot\cdot}$

Si filtra, al filtrato si aggiunge, dopo concentrazione, NH_4Cl e alcool: precipitato giallo indica

$Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$

Filtrato

Si evapora a piccolo volume, si aggiunge H_2O e un eccesso di H_2SO_4; indi si filtra:

Precipitato

Bianco, polveroso:

$Pb^{\cdot\cdot}$

Filtrato

Si soprasatura con NH_4OH e si filtra:

Precipitato

Bianco, fioccoso; sciolto in HCl e trattato con $SnCl_2$ + NaOH, precipita in nero:

$Bi^{\cdot\cdot\cdot}$

Filtrato

a) È azzurro. Se ne acidifica con HCl una parte e si tratta con K_4FeCy_6: precipitato rosso bruno indica

$Cu^{\cdot\cdot}$

La parte rimanente si decolora con KCy e si tratta con H_2S: precipitato giallo indica

$Cd^{\cdot\cdot}$

b) Non è azzurro. Si esclude $Cu^{\cdot\cdot}$ e si tratta subito con H_2S: precipitato giallo indica

$Cd^{\cdot\cdot}$

In assenza di oro e platino, si scioglie il residuo in acqua regia, si svapora l'eccesso di acidi, si aggiunge $SnCl_2$: precipitato bianco o grigio indica:

$Hg^{\cdot\cdot}$

III.

Gruppo dell'idrato ammonico.

Comprende i cationi $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, i cui idrati sono insolubili in presenza di idrato ammonico; si ricercano pure i cationi $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, i quali quando sono presenti gli anioni PO_4''', BO_3''', C_2O_4''', Fl', vengono precipitati dall'idrato ammonico. Il liquido da sottoporsi all'azione del reattivo generale non deve contenere acido solfidrico, il quale reagendo con l'idrato ammonico, provocherebbe la formazione di solfuro ammonico, e quindi la precipitazione dei cationi appartenenti al quarto gruppo. L'eliminazione dell'acido solfidrico si compie riscaldando a lungo il liquido: l'acido solfidrico, facilmente volatile, passa allo stato gasoso e in parte si ossida a contatto con l'ossigeno atmosferico, liberando zolfo amorfo.

Se la sostanza conteneva silicati, nel liquido da sottoporre all'azione dell'idrato ammonico può trovarsi dell'anidride silicica, la quale deve venir allontanata, potendo rendere incerto il riconoscimento dell'idrato di alluminio. A tal uopo si fa evaporare il liquido sopra un bagno-maria sino a completa secchezza, si riscalda in seguito per alcuni minuti a fuoco diretto e si riprende il residuo raffreddato, con acqua leggermente acidulata con acido cloridrico. L'anidride silicica passa allo stato insolubile e forma un residuo, che scricchiola sotto un agitatore di vetro; si separa completamente per filtrazione.

Poichè il ione ferroso $Fe^{\cdot\cdot}$ non è precipitato completamente dall'idrato ammonico, si deve ossidare con acido nitrico concentrato per ottenere il ione ferrico $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, il cui idrato è totalmente insolubile. I ioni ferrosi possono preesistere nella soluzione o si sono formati dagli ioni ferrici per l'azione riducente dell'acido solfidrico; evidentemente se la soluzione della sostanza non fu sottoposta all'azione del reattivo del secondo gruppo e si è certi dell'assenza di sali ferrosi, l'aggiunta di acido nitrico è inutile.

Si deve aggiungere, prima dell'idrato ammonico, una quantità conveniente di cloruro ammonico, il quale impedisce la precipitazione allo stato di idrato dei cationi dei gruppi successivi e particolarmente del manganese e del magnesio. Il cloruro ammonico rende minima o impedisce anche la precipitazione dei fosfati, borati, ossalati e fluoruri di calcio, bario, stronzio.

Dopo aver introdotto la quantità necessaria di idrato ammonico, si deve riscaldare all'ebollizione per qualche tempo, per facilitare la deposizione del precipitato, il quale diventa più compatto e quindi più filtrabile. Inoltre l'ebollizione decompone le combinazioni cromo-ammoniali formatesi ed eliminando l'eccesso di reattivo rende completa la separazione dell'idrato ferrico. In queste condizioni si separa una piccola quantità di acido manganoso $Mn\,O\,(OH)_2$ per ossidazione dei composti mangano-ammonici rimasti in soluzione.

Metodo d'analisi. — Il filtrato proveniente dal secondo gruppo si fa bollire sino all'eliminazione completa dell'acido solfidrico (cioè sino a che una cartina all'acetato di piombo esposta ai vapori non annerisce) e poi si aggiungono alcune goccie di acido nitrico conc., riscaldando ancora all'ebollizione per qualche minuto. Se si tratta della soluzione primitiva o del filtrato del primo gruppo si aggiunge tosto l'acido nitrico e si fa bollire. In ogni caso, giova, se il volume del liquido è notevole, prolungare l'ebollizione sino a che il liquido è ridotto a piccolo volume.

Alla soluzione in tal modo preparata si aggiunge in una porzione un eccesso di cloruro ammonico (in grande eccesso se si sospetta la presenza di borati), si riscalda all'ebollizione e si addiziona idrato ammonico goccia a goccia sino a reazione fortemente alcalina. Se non si forma alcun precipitato si escludono gli ioni del terzo gruppo; se invece si ottiene un precipitato, si tratta tutta la rimanente parte, come è indicato per la prova in piccolo, prima con cloruro ammonico in eccesso, poi, facendo bollire, con idrato ammonico pure in leggero eccesso. Si continua a far bollire per alcuni minuti, e si filtra, conservando il filtrato per la ricerca dei

cationi degli altri gruppi, dopo beninteso aver provato che un'ulteriore aggiunta di idrato ammonico non produce più alcun precipitato. Se il filtrato rimane colorato in rosso violaceo per presenza di combinazioni cromo-ammoniacali, si deve nuovamente riscaldare all'ebollizione, per precipitare totalmente l'idrato di cromo, che si separa filtrando sopra lo stesso filtro. È bene lavare il precipitato sul filtro con acqua bollente per allontanare l'idrato ammonico rimasto aderente alle particelle gelatinose delle sostanze separate.

L'esame del precipitato si effettua con due metodi diversi, a seconda della presenza o dell'assenza di fosfati, borati, ossalati e fluoruri. Necessita quindi ricercare subito questi composti.

Una piccola porzione del precipitato si scioglie a caldo in uno o due cc. di acido nitrico e la soluzione si aggiunge ad un doppio volume di molibdato ammonico in soluzione nitrica, scaldando a 60° circa: se sono presenti fosfati, si forma il precipitato giallo, cristallino, caratteristico, di fosfo-molibdato ammonico.

Un'altra piccola porzione del precipitato prodotto dall'idrato ammonico si fa bollire con carbonato sodico in soluzione: gli ossalati restano scomposti e si forma ossalato di sodio solubile; si filtra, il filtrato si acidifica con acido acetico (se è necessario si procede ad una nuova filtrazione) e vi si aggiunge alcune goccie di cloruro di calcio. Un precipitato bianco cristallino di ossalato di calcio, solubile nell'acido cloridrico, indicherà la presenza di ossalati.

Per la ricerca dell'acido borico, si scioglie a caldo una piccola quantità del precipitato degli idrati in pochissimo acido cloridrico diluito, si svapora l'eccesso di acido e si assaggia il liquido con una cartina di curcuma, la quale, essiccata a 100° C., si colora in rosso bruno persistente se la sostanza contiene dei borati.

Infine i fluoruri si riconoscono scaldando fortemente un po' del precipitato con acido solforico conc. in un tubetto di vetro, il quale viene corroso se si sviluppa acido fluoridrico.

A) Assenza di fosfati, ossalati, borati e fluoruri.

Si scioglie il precipitato di idrati di alluminio, ferro, cromo e manganese, nella quantità strettamente necessaria di acido cloridrico o nitrico bollente e ad una piccola porzione della soluzione si aggiunge ferrocianuro potassico $K_4 Fe Cy_6$: in presenza del catione $Fe^{\cdots}$ si ottiene un precipitato azzurro intenso di ferrocianuro ferrico $Fe_4 (Fe Cy_6)_3$. Si può anche saggiare con solfocianato potassico K Cy S, nel qual caso si ottiene una colorazione rosso sangue più o meno intensa, a seconda della quantità dei sali ferrici presenti. Alla rimanente parte della soluzione cloridrica o nitrica si aggiunge un grande eccesso di idrato sodico, si riscalda all'ebollizione per 10 minuti circa (*), si lascia raffreddare e si filtra il precipitato costituito dagli idrati di ferro, cromo e manganese, mentre l'idrato di alluminio è rimasto disciolto allo stato di metalluminato sodico. Al filtrato si aggiunge un eccesso di cloruro ammonico, il quale determina la precipitazione dell'idrato di alluminio $Al (OH)_3$, bianco, fioccoso.

Nel precipitato si ricercano i cationi di $Cr^{\cdots}$ e di $Mn^{\cdot\cdot}$, facendone le perle al borace o fondendone una porzione con la miscela ossidante: massa gialla indica il cromo; massa verde azzurrognola cupa caratterizza il manganese; massa rosso bruna indica il ferro. La colorazione gialla, dovuta al cromato alcalino che si è formato può venir mascherata dalla colorazione verde azzurrognola del manganato alcalino o da quella bruno rossastra. In questo caso si deve far bollire la massa fusa nell'acqua, separare per filtrazione l'ossido ferrico insolubile, *acidificare* con acido acetico, riscaldare all'ebollizione per scacciare la maggior parte dell'anidride carbonica (che proviene dall'azione dell'acido acetico sul carbonato sodico della miscela ossidante) e aggiungere una goccia di

(*) Se l'ebollizione non è prolungata, rimane in soluzione un po' di cromito sodico, il quale, allorchè si aggiunge il cloruro ammonico, libera l'idrato di cromo verde azzurrognolo, che può confondersi, se in tenue quantità, con il precipitato di idrato di alluminio.

acetato di piombo $Pb(C_2H_3O_2)_2$: si ha precipitato giallo di cromato di piombo $PbCrO_4$ se la sostanza contiene dei composti di cromo.

B) Presenza di fosfati, ossalati, borati e fluoruri.

Si scioglie l'intero precipitato nella quantità strettamente necessaria di acido cloridrico bollente, si aggiunge un doppio volume di alcool assoluto e un leggero eccesso di acido solforico per precipitare i cationi $Ca^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$ e $Sr^{\cdot\cdot}$ allo stato di solfati, completamente insolubili nell'alcool acquoso. Dopo riposo si filtra, assicurandosi che il filtrato, per ulteriore addizione di alcool e di acido solforico, non abbandoni più alcun precipitato.

La massa rimasta sul filtro si riscalda a lungo con carbonato sodico, che va aggiunto di tanto in tanto, per rendere completa la trasformazione dei solfati alcalino-terrosi nei corrispondenti carbonati, i quali si separano per filtrazione e si uniscono, dopo lavaggio, al precipitato analogo, ottenuto nel quinto gruppo, o si analizzano secondo il metodo del quinto gruppo stesso.

Il liquido da cui si è separato il precipitato prodotto dall'acido solforico, contiene ferro, cromo, alluminio, traccie di manganese, magnesio, oltre agli acidi fosforico, borico, ossalico e fluoridrico già riconosciuti; si svapora l'alcool e in una porzione del liquido si cerca il ferro con il ferrocianuro potassico K_4FeCy_6, oppure con il solfocianato-potassico $KCyS$: si deve ottenere, se vi sono cationi di $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, un precipitato azzurro o una colorazione rossa. Alla rimanente parte del liquido si aggiunge un eccesso di soda caustica, si fa bollire per 10 minuti almeno e si filtra: nel filtrato si ricerca l'alluminio con un eccesso di cloruro ammonico, il quale precipita l'idrato $Al(OH)_3$ bianco, fioccoso, come è stato detto nel metodo A. Il precipitato invece si scioglie nella minor quantità possibile di acido cloridrico bollente, si aggiunge un eccesso di cloruro ammonico e successivamente un eccesso di idrato ammonico, riscaldando all'ebollizione per alcuni minuti. Il precipitato ottenuto contiene cromo e manganese, oltre a ferro, già riconosciuto, che si ricercano con la perla al borace o

con la fusione in presenza della miscela ossidante, come fu descritto nel caso dell'assenza dei fosfati, ossalati, ecc. Nel filtrato si ricerca il magnesio aggiungendo fosfato bisodico $Na_2 HPO_4$: si deve ottenere un precipitato bianco, cristallino di fosfato magnesico-ammonico $Mg\ NH_4\ PO_4$, solubile nell'acido acetico. Sovente questo precipitato si forma solo dopo riposo e per strofinamento delle pareti del recipiente con un agitatore di vetro.

Riassumendo si opera come segue:

III Gruppo

Reattivo generale: $NH_4\ OH$ in presenza di $NH_4\ Cl$.

La soluzione viene fatta bollire per scacciare l'acido solfidrico, poi la si addiziona successivamente di alcune goccie di HNO_3 e dopo ebollizione, di un eccesso di $NH_4 Cl$ e sempre facendo bollire, di $NH_4\ OH$ pure in eccesso. Dopo qualche minuto di ebollizione, si filtra:

Filtrato	Precipitato
Se non precipita più con $NH_4\ OH$, si conserva per ricercare i gruppi successivi.	Si lava con $H_2\ O$ bollente e si ricercano in esso gli anioni PO_4''', $C_2\ O_4''$, BO_3''' e F'. In presenza anche di uno solo di questi anioni si segue il metodo *B*; mentre si procede col metodo *A* se la sostanza non contiene nessuno degli anioni sopra citati.

Metodo A.

Assenza di fosfati, borati, ossalati e fluoruri.

Il precipitato si scioglie nella quantità strettamente necessaria di HCl bollente e la soluzione si divide in 2 porzioni:

Porzione minore	Porzione più grande	
Si tratta con $K_4\ Fe\ Cy_6$: precipitato azzurro intenso indica **Fe•••**	Si aggiunge un eccesso di Na OH, si fa bollire per 10 minuti e si filtra:	
	Filtrato	**Precipitato**
	Si tratta con eccesso di $NH_4\ Cl$; precipitato bianco, fioccoso: **Al•••**	Si fonde con la miscela ossidante: massa gialla . . . **Cr•••** ,, azzurrognola **Mn••** (Vedi sopra ricerca del Cr••• in in presenza di Mn••).

Metodo B.

Presenza di fosfati, borati, ossalati e fluoruri.

Si scioglie il precipitato in pochissimo H Cl bollente, si aggiunge al liquido alcool e un leggero eccesso di H_2SO_4, filtrando dopo riposo:

Precipitato

Si lava con H_2O, si fa bollire con Na_2CO_3 e la miscela di carbonati di Ca, Ba, Sr ottenuta si lava e si analizza secondo il metodo del V gruppo.

Filtrato

Si evapora l'alcool e si divide il liquido in due porzioni:

Porzione minore

Si aggiunge K_4 Fe Cy_6: precipitato azzurro intenso indica

Fe•••

Porzione più grande

Si aggiunge un eccesso di Na OH, si fa bollire per 10 minuti e poi si filtra:

Filtrato

Si tratta con eccesso di NH_4 Cl; precipitato bianco fioccoso indica

Al•••

Precipitato

Si scioglie in pochissimo HCl bollente e si aggiunge successivamente NH_4 Cl e NH_4 OH ambedue in eccesso, riscaldando all'ebollizione:

Filtrato

L'aggiunta di Na_2HPO_4 dà precipitato bianco cristallino:

Mg••

Precipitato

Si fonde con la miscela ossidante:

massa gialla . **Cr•••**

,, verde azzurrognola . **Mn••**

(Vedi sopra ricerca del Cr••• in presenza del Mn••

In presenza di solo ione ossalato venne proposto di far bollire tutto il precipitato prodotto dall'idrato ammonico con eccesso di soluzione conc. di carbonato sodico, filtrando a caldo. Il filtrato contiene ossalato di sodio formatosi per doppia sostituzione e si trascura; il residuo sul filtro, dopo lavaggio con acqua bollente, si scioglie in pochissimo acido cloridrico bollente e la soluzione, fatta bollire, è trattata con cloruro e poi con idrato ammonico. Il precipitato che ora contiene solo più Fe•••, Al•••, Cr••• e Mn•• si analizza seguendo il metodo *A* sopradescritto; il liquido, che contiene i cationi Ca••, Ba•• e Sr•• si analizza secondo il V gruppo.

Se si riscontra invece soltanto il ione fosfato, si può seguire il metodo Reynold: si scioglie il precipitato prodotto dall'idrato ammonico, dopo averlo fatto asciugare, in acido nitrico a 44° Be′ ($\delta = 1,427$) e poi si aggiunge qualche fram-

mento di foglia di stagno purissimo, riscaldando sino a cessazione dello sviluppo dei vapori nitrosi. Lo stagno in queste condizioni viene trasformato in acido metastannico, il quale fissa l'anione PO_4''' formando forse un acido fosfostannico insolubile. Dopo raffreddamento si filtra; il liquido filtrato si satura con idrato ammonico, che precipita gli idrati di ferro, cromo, alluminio e manganese, mentre nel filtrato rimangono i cationi dei metalli alcalino-terrosi. La ricerca dei cationi del III gruppo si eseguisce con il metodo *A*.

Se sono presenti ambedue gli anioni PO_4''' e C_2O_4'', si elimina prima con lo stagno il ione PO_4''', come sopra si è detto e poi si tratta la soluzione nitrica filtrata con carbonato sodico per eliminare l'anione C_2O_4''.

IV.

Gruppo del solfuro ammonico.

Il quarto gruppo comprende i cationi $Ni^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$ e $Zn^{\cdot\cdot}$, i cui solfuri sono solubili in presenza di cationi di idrogeno, ma insolubili in presenza di ossidrilioni; non si formano quindi mai da soluzioni acide o da soluzioni neutre di sali ad acido forte, perchè l'acido che si libera per doppia sostituzione, rende incompleta la precipitazione, dando luogo ad un sistema riversibile. Il reattivo generale è il solfuro ammonico in presenza di cloruro e idrato ammonico.

Metodo di analisi. — Una porzione del liquido da cui venne separato il precipitato prodotto dall'idrato ammonico, oppure la soluzione primitiva o quella proveniente dal primo o dal secondo gruppo, addizionata di cloruro ammonico e di idrato ammonico sino a reazione nettamente alcalina, si tratta con solfuro ammonico; se non si produce un precipitato, si escludono i cationi del quarto gruppo e si passa alla ricerca dei cationi degli altri gruppi. Se invece si forma un precipitato, tutto il liquido, addizionato di cloruro e idrato ammonico se è necessario, si addiziona di un eccesso di solfuro

d'ammonio, riscaldando leggermente (*) e poi filtrando dopo raffreddamento; il filtrato si conserva per le ricerche successive.

In presenza di nichel il filtrato è colorato fortemente in bruno, contenendo delle piccole quantità di solfuro di nichel allo stato colloidale, che si trascurano; se la sostanza contiene una grande quantità di cobalto e solo traccie di nichel, tale colorazione caratteristica non si forma.

Il precipitato si lava con acqua contenente un po' di solfuro ammonico e poi si tratta con acido cloridrico molto diluito (un vol. di acido cloridrico dei reattivi e 3 vol. di acqua) e freddo sino a cessazione dello sviluppo di acido solfidrico. Sono disciolti in tal modo solo i solfuri di zinco e di manganese; la soluzione, resa limpida per filtrazione, si fa bollire per eliminare tutto l'acido solfidrico, e, dopo filtrazion per eliminare lo zolfo che può essersi separato, si tratta con un eccesso di idrato sodico. Il ione manganese $Mn^{\cdot\cdot}$ precipita allo stato di idrato manganoso $Mn(OH)_2$ bianco, che tosto imbrunisce all'aria, mentre i cationi di zinco $Zn^{\cdot\cdot}$ rimangono in soluzione allo stato di zincato sodico $Na_2 Zn O_2$. Si separa per filtrazione il precipitato, in cui si conferma la presenza del manganese con la perla o per fusione con la miscela ossidante. Nel filtrato si aggiunge acido solfidrico: se vi è zinco si forma un precipitato bianco di solfuro di zinco $Zn S$ (**).

La parte rimasta indisciolta nell'acido cloridrico diluito e contenente i solfuri di nichel e di cobalto, si saggia con la perla, la quale non fornisce risultati molto sicuri quando

---

(*) I solfuri appartenenti a questo gruppo hanno tendenza a formare delle soluzioni colloidali, specialmente il nichel; un moderato riscaldamento favorisce la separazione dell'*idrogel* e quindi la filtrazione. Il riscaldamento non deve produrre l'ebollizione, perchè già a 40° il solfuro d'ammonio si decompone in acido solfidrico, acqua e ammoniaca; si separa pure dello zolfo allo stato amorfo.

(**) Se il precipitato è bianco sporco o quasi nero, ciò è dovuto alla presenza di traccie di solfuro di nichel; in questo caso si filtra il precipitato e lo si tratta sul filtro stesso con acido cloridrico molto diluito e freddo, per sciogliere nuovamente il solfuro di zinco e il liquido filtrato, reso nettamente alcalino con idrato ammonico, si saggia con acido solfidrico.

i due cationi si trovano assieme. Giova in questo caso sciogliere il precipitato in acqua regia, evaporare la soluzione sopra un bagno-maria sino a secchezza, e riprendere il residuo solido con acetato sodico addizionato di alcune goccie di acido acetico. Al liquido, reso limpido per filtrazione, si aggiunge una soluzione di nitrito potassico e si abbandona a sè per qualche tempo; ve vi è presente cobalto si forma un precipitato giallo, cristallino di cobaltinitrito di potassio $K_3 Co (NO_2)_6$. Si filtra e il filtrato, concentrato se è necessario, si tratta con idrato sodico, il quale fornisce, con i cationi di nichel $Ni^{\cdot\cdot}$, un precipitato verde pomo d'idrato $Ni (OH)_2$. Il cobalto può anche riconoscersi con la reazione di Vogel (vedi a pag. 125, n° 7) e il nichel con quella di Tschurgaeff (vedi a pag. 123, n° 6).

Il metodo operatorio si riassume nella seguente tabella:

IV Gruppo.

Reattivo generale: $(NH_4)_2 S$ in presenza di $NH_4 Cl + NH_4 OH$

La soluzione, addizionata di $NH_4 Cl$ e $NH_4 OH$ se non proviene dal 3° gruppo, si tratta con eccesso di $(NH_4)_2 S$, si riscalda moderatamente e si filtra dopo raffreddamento:

Filtrato

Dopo essersi assicurati della completa precipitazione dei cationi del 4° gruppo, si conserva per il gruppo successivo.

Precipitato

Si lava con $H_2 O$ addizionata di $(NH_4)_2 S$, si tratta a freddo con $H Cl$ molto diluito (1 : 3) e si filtra:

Filtrato

Si scaccia l'acido solfidrico per ebollizione e si aggiunge un eccesso di $Na OH$; indi si filtra:

Precipitato

È bianco, ma imbrunisce all'aria. Si conferma con la perla.

$Mn^{\cdot\cdot}$

Filtrato

Si aggiunge $H_2 S$: precipitato bianco indica

$Zn^{\cdot\cdot}$

Residuo indisciolto

Si saggia con le perle e poi si scioglie in acqua regia, si svapora a secco; il residuo si riprende con acetato sodico addizionato di acido acetico e si tratta, dopo filtrazione, con nitrito potassico, filtrando dopo riposo:

Precipitato

È giallo, cristallino. Si conferma con la perla

$Co^{\cdot\cdot}$

Filtrato

Si aggiunge $Na OH$: la presenza di un precipitato verde pomo indica

$Ni^{\cdot\cdot}$

La presenza del nichel è certa se il liquido filtrato dal precipitato ottenuto con solfuro ammonico, è colorato in bruno quasi nero.

V.

Gruppo del carbonato ammonico.

Comprende i cationi $Ca^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$ e $Sr^{\cdot\cdot}$, i cui carbonati sono insolubili nell'acqua; il carbonato di magnesio si scioglie con facilità nei sali d'ammonio e non si riscontra quindi in questo gruppo.

Se il liquido da sottoporre al reattivo generale del gruppo proviene dal gruppo precedente, si deve far bollire a lungo, per decomporre il solfuro ammonico in acido solfidrico e in ammoniaca, e poi separare per filtrazione lo zolfo messo in libertà. Se il liquido era bruno per solfuro di nichel colloidale, si acidifica leggermente con acido acetico, si fa bollire a lungo e poi si filtra. In ogni caso, *il liquido in cui si debbono ricercare i cationi del quinto e del sesto gruppo deve essere incoloro.*

Allorchè la soluzione proviene dal terzo o dal quarto gruppo e contiene in conseguenza una grande quantità di sali di ammonio, questi debbono essere allontanati mediante evaporazione a secco, riscaldando poi fortemente (*) sino a che cessa lo sviluppo di fumi bianchi, dovuti ai sali di ammonio che volatilizzano. Si evita in questo modo che avvenga la dissoluzione dei carbonati alcalino-terrosi, dovuta all'azione dei sali di ammonio:

$$Ba\,CO_3 + 2\,NH_4\,Cl \rightleftarrows Ba\,Cl_2 + (NH_4)_2\,CO_3$$

la quale si fa sentire più facilmente a caldo ed è tanto più intensa quanto più elevata è la quantità del sale ammonico presente.

Il residuo rimasto nella capsula, cessato lo sviluppo dei fumi bianchi, si scioglie in acqua acidulata con acido clori-

(*) Tale riscaldamento deve essere praticato con cautela, poichè se la sostanza contiene molto nitrato ammonico possono prodursi delle decomposizioni violente, che proiettano fuori della capsula la sostanza.

drico, il quale ha l'ufficio di sciogliere l'ossido di magnesio, che può essersi formato durante il riscaldamento.

È utile, prima di far agire il reattivo generale del V gruppo, ricercare nella soluzione il fosfatoione PO_4''', poichè la presenza di questo anione è incompatibile con l'esistenza del calcio, del bario e dello stronzio. Infatti se la sostanza da analizzare conteneva fosfati normali dei metalli alcalino-terrosi, tenuti in soluzione dagli idrogenioni, l'idrato ammonico ne determinò la precipitazione completa nel III gruppo e quindi nel filtrato di questo gruppo non può più esistere il fosfatoione. Se la sostanza conteneva fosfati acidi, l'idrato ammonico li trasformò in fosfati normali insolubili, dando contemporaneamente origine a fosfato ammonico solubile:

$$3\,Ca(H_2PO_4)_2 + 12\,NH_4OH = Ca_3(PO_4)_2 + 4\,(NH_4)_3PO_4 + 12\,H_2O$$

Infine nel caso che la sostanza contenga sali alcalino-terrosi e fosfati solubili o acido fosforico (liberato per azione dei solventi acidi o dell'acido cloridrico od anche dell'acido solfidrico), la precipitazione dei fosfati neutri dipende dalla quantità dei cationi alcalino-terrosi e dei fosfatoioni: se i primi sono in quantità superiore a quella stabilita dal rapporto stechiometrico, la soluzione proveniente dal III gruppo non contiene più anioni PO_4''', essendosi questi completamente fissati allo stato di fosfati alcalino-terrosi; se invece i cationi di calcio, bario e stronzio erano in difetto, la soluzione conterrà ancora gli anioni PO_4''' che non reagirono.

Per evitare un inutile assaggio con il carbonato ammonico, si aggiungeranno alcune goccie della soluzione cloridrica del residuo ottenuto come sopra si è detto, ad alcuni cc. di molibdato ammonico, si riscalderà a 60°, agitando. Se si ottiene il caratteristico precipitato giallo, cristallino, pesante di fosfomolibdato ammonico, si ricercheranno subito i cationi del sesto gruppo, escludendo quelli dei metalli alcalino-terrosi.

La precipitazione con il carbonato ammonico deve essere seguita da un debole riscaldamento, il quale fa assumere la forma cristallina ai carbonati che si separano allo stato fioccoso, di difficile filtrazione. Non si deve riscaldare all'ebollizione per impedire l'azione solvente esercitata dai sali am-

monici, formatisi per doppia sostituzione, sui carbonati, come fu detto più sopra.

Metodo di analisi. — Per la separazione del calcio, bario e stronzio sono stati preconizzati numerosi metodi analitici, ma nessuno di essi riunisce una sufficiente esattezza ad una praticità conveniente. Il miglior metodo di separazione è ancor oggi quello fondato sulla solubilità più o meno grande dei nitrati e dei cloruri alcalino-terrosi nell'alcool o nella miscela alcool-eterea. Oltre a descrivere questo metodo, accenneremo ad alcuni altri processi, che in determinate condizioni possono venir adottati.

Il liquido da sottoporsi all'azione del reattivo del V gruppo, si evapora a secco e si calcina sino a che sia cessato lo sviluppo di fumi bianchi; il residuo si scioglie a caldo in poca acqua acidulata con acido cloridrico, si filtra se è necessario e nel filtrato si cerca il fosfatoione PO_4'''.

Se viene esclusa la presenza di questo anione, in una piccola porzione del liquido si aggiunge dell'idrato ammonico sino a forte odore ammoniacale (*) e poi carbonato ammonico. Se non si ha alcun precipitato si passa alla ricerca dei cationi del VI gruppo; nel caso della formazione di un precipitato, si addiziona tutta la rimanente parte del liquido di idrato ammonico e poi di carbonato ammonico in leggero eccesso, si agita, si riscalda ad una temperatura non superiore ai 90° C., e dopo riposo per alcuni minuti si filtra; nel filtrato si ricercano, dopo aver provato se il carbonato ammonico non produce più alcuna precipitazione, i cationi del gruppo successivo.

I. — Il precipitato costituito dai carbonati di calcio, di bario e di stronzio si lava con acqua calda e lo si scioglie in una capsula di porcellana nella minor quantità possibile di acido nitrico diluito, sino a cessazione dello sviluppo di

(*) L'idrato ammonico trasforma l'acido cloridrico presente in cloruro ammonico, il quale impedisce la precipitazione dell'idrato di magnesio; nel caso che questo si separi in parte, si aggiungerà goccia a goccia del cloruro ammonico sino a soluzione completa.

anidride carbonica, e poi si evapora con cura a siccità, agitando continuamente, sino a che il residuo non sente più odore di acido nitrico e una lastrina di vetro posta sopra la capsula per alcuni secondi, non presenta alcun deposito di goccie d'acqua. È necessario evitare un soverchio riscaldamento, per impedire la decomposizione dei nitrati negli ossidi corrispondenti.

Una porzione del residuo si scioglie in pochissima acqua e si assaggia la soluzione con il filo di platino, per osservare la colorazione alla fiamma. Alla rimanente soluzione acquosa si aggiunge una soluzione di solfato di calcio: se non si forma alcun precipitato, anche dopo riposo, si possono ritenere presenti soltanto i calcioioni $Ca^{\cdot\cdot}$; se invece si ottiene tosto un precipitato si possono avere contemporaneamente i tre cationi del gruppo.

La parte rimanente dei nitrati essiccati si macina nella capsula con una miscela di alcool assoluto e di etere solforico a volumi eguali (*); dopo qualche minuto si versa la soluzione alcool-eterea, la quale contiene disciolto il nitrato di calcio, sopra un filtro bagnato con alcool e il residuo si lava quattro volte con la miscela alcool-eterea, unendo il filtrato di lavaggio al liquido passato per il primo attraverso il filtro e contenente il nitrato di calcio. Tutto questo liquido si evapora a secco sopra un bagno-maria, si scioglie il residuo in poca acqua, e alla soluzione si aggiunge idrato ammonico sino a reazione alcalina e poi alcune goccie di ossalato ammonico: un precipitato bianco, cristallino, di ossalato di calcio $Ca\,C_2\,O_4$, insolubile nell'acido acetico, indica la presenza di calcio.

I nitrati di bario e di stronzio rimasti indisciolti nella miscela alcool-eterea si riscaldano in una capsula fortemente, poi si aggiunge qualche cc. di acido cloridrico conc. riscaldando nuovamente sino a secchezza; il trattamento con acido cloridrico va ripetuto più volte per eliminare completamente l'acido nitrico e trasformare tutto il bario e lo stronzio in

---

(*) È bene, data l'igroscopicità dei nitrati alcalino-terrosi anidri, fare immediatamente questo saggio dopo l'essicamento; se non è possibile si conserva il residuo in un essicatoio.

cloruri. Il residuo secco si impasta con alcool assoluto, si filtra sopra un filtro umettato con alcool assoluto, e si lava il cloruro di bario indisciolto con nuovo alcool, unendo le acque di lavaggio alla soluzione filtrata per la prima. In questa soluzione si cerca lo stronzio saggiando con il filo di platino alla fiamma, che acquista una colorazione rosso scarlatta; il residuo formato da cloruro di bario colora invece la fiamma in giallo verdastro e dopo esser stato sciolto nell'acqua, per aggiunta di acetato sodico e di bicromato potassico fornisce un precipitato giallo di cromato di bario $Ba\,Cr\,O_4$.

II. — Un altro metodo più semplice, ma meno esatto del precedente, consiste nel sciogliere il precipitato ottenuto con il reattivo generale del gruppo, in pochissimo acido acetico bollente, svaporando poi l'eccesso di acido e aggiungendo ad una porzione del liquido un eccesso di bicromato potassico; un precipitato giallo di cromato baritico $Ba\,Cr\,O_4$ indica la presenza di bario. Se non si forma alcun precipitato, si divide la rimanente soluzione acetica in due porzioni, ricercando nella prima lo stronzio con una soluzione satura di solfato di calcio e nell'altra il calcio con ossalato ammonico, dopo aver eliminato tutto lo stronzio. con Na_2SO_4

Se invece si è ottenuto un precipitato di cromato di bario, si eliminano dalla soluzione acetica tutti i cationi di bario aggiungendo un eccesso di bicromato potassico; il liquido filtrato si rende alcalino con idrato ammonico e si addiziona di carbonato ammonico, il quale precipita il calcio e lo stronzio nuovamente allo stato di carbonati. Il precipitato si scioglie in acido acetico, e la soluzione viene divisa in due parti. Nella prima si aggiunge solfato di calcio e si lascia in riposo per qualche ora; un precipitato bianco indica la presenza di stronzio.

Nella seconda porzione, quando lo stronzio è assente, si aggiunge idrato ammonico sino a reazione alcalina e poi ossalato ammonico: un precipitato bianco, cristallino di ossalato di calcio $Ca\,C_2\,O_4$, insolubile nell'acido acetico, che si forma talvolta dopo riposo, permette di riconoscere il calcio. Se vi è presenza di stronzio, si tratta la seconda porzione con solfato sodico in eccesso, riscaldando leggermente; dopo mezz'ora di riposo si filtra la sostanza separatasi (costituita da solfati di stronzio e di ~~bario~~ calcio) e nel filtrato, reso alcalino

con idrato ammonico, si ricercano le piccole quantità di calcio rimaste in soluzione con l'ossalato di ammonio.

Questo processo è riassunto nella tabella seguente:

V Gruppo.

Reattivo generale: $(NH_4)_2 CO_3$ in presenza di $NH_4 OH$.

La soluzione, preparata come sopra si è detto, si tratta con NH_4OH sino a reazione alcalina e poi con un eccesso di $(NH_4)_2 CO_3$, riscaldando moderatamente e filtrando dopo riposo:			
Filtrato	**Precipitato** Si scioglie in poco $C_2 H_4 O_2$, e si aggiunge $K_2 Cr_2 O_7$:		
Si conserva per le ricerche ulteriori dopo essersi assicurati della assenza completa dei cationi del V Gruppo.	**Precipitato** Giallo solubile in H Cl, indica: **Ba··**	**Filtrato** Si tratta con $NH_4 OH$ sino a reazione alcalina e poi con $(NH_4)_2 CO_3$; il precipitato, separato per filtrazione, si scioglie in $C_2 H_4 O_2$ e si divide in due porzioni:	
		Ia porzione Si tratta con $Ca SO_4$: precipitato bianco, anche dopo riposo, indica: **Sr··**	**IIa porzione** Si tratta con $Na_2 SO_4$ riscaldando leggermente e filtrando dopo riposo; al filtrato si aggiunge $NH_4 OH$ sino a reazione alcalina e poi $(NH_4)_2 C_2 O_4$: precipitato bianco, cristallino indica: **Ca··**

III. — Assai spiccio è il metodo seguente, in cui si ricercano i cationi di questo gruppo gli uni accanto agli altri; il metodo non può servire però per analisi delicate. Il precipitato ottenuto con il carbonato ammonico si scioglie in pochissimo acido cloridrico e la soluzione si divide in due parti. Nella prima si aggiunge un leggero eccesso di acido solforico diluito, si riscalda leggermente e si filtra il precipitato ottenuto; nel liquido filtrato, reso alcalino con idrato ammonico, si ricerca il calcio con ossalato ammonico.

La seconda porzione della soluzione cloridrica si tratta con egual volume di acido fluosilicico e con un doppio volume di alcool; un precipitato bianco, cristallino di fluosilicato di bario $Ba Si F_6$ rivela la presenza del bario. Dopo riposo per alcuni

minuti si filtra; il filtrato si fa bollire per eliminare l'alcool e si aggiunge una soluzione di solfato di calcio: un precipitato bianco di solfato di stronzio $Sr\,SO_4$, che può formarsi dopo lungo riposo, indica lo stronzio.

Ecco in riassunto schematico il processo:

V Gruppo.

Reattivo generale: $(NH_4)_2\,CO_3$ in presenza di $NH_4\,OH$

La soluzione, preparata come fu detto, si rende alcalina con $NH_4\,OH$ e si tratta con $(NH_4)_2\,CO_3$, riscaldando moderatamente e filtrando dopo riposo:			
Filtrato	**Precipitato** Si scioglie in poco HCl e si divide in due parti:		
Se non contiene più i cationi di questo gruppo, si conserva per le ulteriori ricerche.	**Ia porzione** Si tratta con $H_2\,SO_4$ in eccesso, riscaldando leggermente e si filtra; il filtrato si rende alcalino con $NH_4\,OH$ e si tratta con $(NH_4)_2\,C_2\,O_4$: precipitato bianco, cristallino indica: **$Ca^{\cdot\cdot}$**	**IIa porzione** Si aggiunge $H_2\,Si\,F_6$ e alcool, e si filtra:	
		Precipitato È bianco, cristallino: **$Ba^{\cdot\cdot}$**	**Filtrato** Si fa bollire per scacciare l'alcool, e si tratta con $Ca\,SO_4$: precipitato bianco indica: **$Sr^{\cdot\cdot}$**

È bene saggiare la soluzione cloridrica anche alla fiamma con il filo di platino.

VI.

Gruppo del magnesio e dei metalli alcalini.

Comprende i cationi: $Mg^{\cdot\cdot}$, $Li^{\cdot}$, $K^{\cdot}$ e $Na^{\cdot}$, che non sono precipitati dai reattivi precedenti e il ione ammonio $NH_4^{\cdot}$, il quale non può ricercarsi in questo gruppo, perchè la soluzione ne contiene sempre, avendosi adoperato nella separazione dei gruppi, come reattivi generali, dei sali ammonici.

Non esiste per il VI gruppo un reattivo generale, ma il magnesio, il litio, il potassio e il sodio debbono venir ricercati gli uni accanto agli altri, mediante reattivi speciali caratteristici. Il reattivo adoperato per il magnesioione è il

fosfato bisodico, il quale determina, in presenza di idrato e di cloruro ammonico (destinato ad impedire la precipitazione contemporanea dell'idrato di magnesio), la precipitazione del fosfato magnesico-ammonico. Per la ricerca del potassioione, data la sua analogia chimica, con l'ammonioione, si debbono eliminare completamente tutti i composti di ammonio che possono trovarsi presenti, o perchè preesistenti nella sostanza primitiva o perchè furono aggiunti nella separazione dei gruppi.

Metodo di analisi. — Il liquido proveniente dai gruppi precedenti si divide in due parti; nella prima si aggiunge del fosfato bisodico e, se la soluzione non ne contiene digià, anche del cloruro di ammonio e dell'idrato ammonico: se si separa, talvolta dopo riposo e per strofinamento delle pareti del recipiente con un agitatore di vetro, un precipitato bianco, cristallino, di fosfato magnesico-ammonico $Mg\ NH_4\ PO_4$, solubile nell'acido acetico, si ha indizio della presenza di magnesioione.

L'altra porzione della soluzione si tira a secco in una capsula e si continua a riscaldare fortemente per ottenere l'eliminazione completa dei sali di ammonio; quando è cessato lo sviluppo dei fumi bianchi, si saggia il residuo alla fiamma con il filo di platino, osservando le colorazioni prodotte: i sali sodici colorano la fiamma in giallo abbagliante, quelli di litio in rosso carmino, apprezzabile anche nella fiamma del sodio, e quelli di potassio in violetto fugace caratteristico, il quale non è visibile, in presenza di sali sodici, se non attraverso un vetro azzurro (vedi a pag. 177).

Il residuo della calcinazione si riprende con la minor quantità possibile di acqua acidulata con acido cloridrico, si separano per filtrazione le particelle insolubili, e, se si è trovato magnesio, si aggiunge nel filtrato dell'acqua di barite sino a reazione alcalina; dopo aver fatto bollire per alcuni minuti si filtra l'idrato di magnesio separatosi quantitativamente e il liquido filtrato si tratta con idrato ammonico e carbonato ammonico in eccesso, per precipitare tutto il bario allo stato di carbonato. Si riscalda per facilitare la deposizione del carbonato di bario, si filtra, si evapora a secchezza il filtrato,

riscaldando sino a completa eliminazione dei sali di ammonio. Quando cessa lo sviluppo dei fumi bianchi, si scioglie il residuo ottenuto in poca acqua, filtrando se è necessario.

Questa soluzione, oppure quella ottenuta dopo la prima calcinazione (cioè prima del trattamento con acqua di barite) se la sostanza non conteneva magnesio, si divide in tre porzioni: nella prima si aggiunge carbonato sodico e fosfato bisodico: un precipitato bianco di fosfato di litio $Li_3 PO_4$, che colora la fiamma in rosso carmino, indica la presenza di litio; nella seconda porzione si ricerca il potassio con acido cloroplatinico ed alcool: si deve ottenere un precipitato giallo, cristallino di cloroplatinato potassico $K_2 Pt Cl_6$; nella terza porzione infine si cerca il sodio per via microchimica con l'acetato di uranile, oppure, dopo aver reso alcalino il liquido con qualche goccia di idrato o di carbonato potassico, mediante il piroantimoniato bipotassico $K_2 H_2 Sb_2 O_7$: si deve ottenere un precipitato bianco, cristallino, di piroantimoniato bisodico $Na_2 H_2 Sb_2 O_7$, che sovente si forma solo dopo riposo.

Se dopo l'evaporazione dei sali di ammonio dalla II^a^ porzione del liquido conservato per la ricerca dei metalli alcalini, non si ottiene un residuo salino, fisso, la presenza del litio, del potassio e del sodio può escludersi.

Si tenga presente che il liquido da saggiare con il piroantimoniato bipotassico deve avere reazione nettamente alcalina, poichè in presenza di idrogenioni, sia pure in quantità minime, si separa dell'acido piroantimonico, come precipitato bianco, amorfo.

Se la quantità dei sali potassici è scarsa, è meglio evaporare il liquido da saggiare, addizionato di acido cloroplatinico, sino a secchezza sopra un bagno-maria e riprendere il residuo con alcool acquoso; rimane indisciolto il cloroplatinato potassico allo stato di polvere gialla, cristallina.

Ricerca dell'ammonio. — Come dicemmo, il ione ammonio si deve ricercare direttamente nella sostanza primitiva, riscaldandone una parte in un tubo da saggio con idrato sodico e introducendo nel vapore che si sviluppa una cartina rossa di tornasole, inumidita con acqua; se la cartina azzurrisce, la presenza dell'ammonioione è constatata.

Schematicamente il processo analitico si riassume nel quadro che segue:

VI Gruppo: Magnesio e metalli alcalini.

<table>
<tr><td rowspan="2">Il liquido proveniente dai gruppi precedenti si divide in 2 parti:</td><td rowspan="2"></td><td rowspan="2"></td><td rowspan="2">Ricerca dell'ammonio</td></tr>
<tr><td></td><td></td></tr>
<tr><td>Ia parte
Si aggiunge Na_2HPO_4 e se è necessario anche NH_4Cl e NH_4OH: precipitato bianco indica
$Mg^{\bullet\bullet}$</td><td colspan="3">IIa parte
Si evapora sino a scomparsa dei vapori di ammonio e il residuo si saggia alla fiamma, osservandone le colorazioni assunte; poi si scioglie in acqua e la soluzione (privata del magnesio presente con $Ba(OH)_2$ a cui si fa seguire un trattamento con NH_4OH e $(NH_4)_2CO_3$ e poi una nuova calcinazione) si divide in 3 parti:</td><td rowspan="2">Un po' di sostanza primitiva si riscalda con $NaOH$. L'ammoniaca che si sviluppa si riconosce all'odore o con una cartina di tornasole rossa.
$NH_4^{\bullet}$</td></tr>
<tr><td></td><td>Ia parte
Per aggiunta di Na_2CO_3 e Na_2HPO_4 si ha precipitato bianco:
$Li^{\bullet}$</td><td>IIa parte
Per addizione di H_2PtCl_6 e alcool si ha precipitato giallo cristallino:
$K^{\bullet}$</td><td>IIIa parte
Si alcalinizza con K_2CO_3 e si tratta con $K_2H_2Sb_2O_7$: precipitato bianco cristallino:
$Na^{\bullet}$</td></tr>
</table>

CAPITOLO X.

Ricerca degli anioni.

Generalità. — La natura dei cationi contenuti nella sostanza in esame, messa a confronto con la solubilità di questa, ci fornisce il mezzo di escludere per *incompatibilità* un certo numero di anioni e viceversa. Così ad es. se in una sostanza solubile nell'acqua si riscontra la presenza dei cationi bario o stronzio, è inutile ricercare il solfatoione SO_4'', poichè i solfati di questi due metalli sono insolubili nell'acqua. È quindi sempre necessario, terminata l'analisi, tener conto di queste incompatibilità fra la natura dei cationi e degli anioni e la solubilità della sostanza, per evitare errori; utile, a questo riguardo, è la perfetta conoscenza della tavola riassuntiva della solubilità dei sali più importanti, data a pag. 188.

Pur non conoscendosi ancora un vero metodo sistematico per la ricerca degli anioni, si possono tuttavia distinguere alcuni gruppi, secondo il diverso comportamento che questi anioni presentano di fronte al catione argento $Ag^{\cdot}$ e al catione bario $Ba^{\cdot\cdot}$. Alcuni anioni si riconoscono digià nella ricerca della solubilità della sostanza o durante l'analisi sistematica dei cationi; ma per molti altri si deve ricorrere a saggi speciali, i quali si effettuano sulla sostanza primitiva e fra cui hanno grande importanza quelli ottenuti per azione dell'acido solforico conc. o del bisolfato potassico e descritti a pag. 175.

I gruppi principali in cui vengono distinti gli anioni sono i tre seguenti:

I. - Anioni determinati direttamente sulla sostanza primitiva.

II. - Anioni precipitati dal catione bario in soluzione neutra.

III. - Anioni precipitati dal catione argento in soluzione neutra.

Il I gruppo comprende un certo numero di anioni, come il nitratoione NO_3', i quali non sono precipitati nè dal catione bario, nè dal catione argento; gli altri vengono trasformati in prodotti insolubili, ma poichè la loro ricerca intralcia la determinazione qualitativa degli anioni del II e III gruppo, è più vantaggioso determinarli precedentemente sulla sostanza primitiva, mediante opportuni saggi. La ricerca degli acidi in questo modo riesce facilitata. Nel III gruppo porremo per semplice comodità anche il cloratoione $Cl\,O_3'$, benchè non venga precipitato dal catione bario, nè dal catione argento.

I.

Anioni determinati direttamente sulla sostanza primitiva.

Durante le prove per determinare la dissoluzione della sostanza da analizzare, si può identificare un certo numero di anioni, come il carbonato CO_3'', il solfuro S'', il solfito SO_3'', ecc., cioè tutti gli anioni capaci di dare origine, in presenza di idrogenioni, a sostanze gazose. Parimenti il saggio preliminare per la ricerca dei fluoruri, dei ferrocianuri e dei ferricianuri (vedi a pag. 182), fatto prima di iniziare la soluzione della sostanza, ci indica se questa contiene gli anioni: fluoro F', ferrocianogeno $Fe\,Cy_6''''$ e ferricianogeno $Fe\,Cy_6'''$.

Nella ricerca sistematica dei cationi, un certo numero di anioni è pure stato rilevato; ad es. il ione metaborato BO_2', il metasilicato $Si\,O_3''$, il fosfato PO_4''', l'ossalato $C_2\,O_4''$, oltre a quegli anioni, che durante i singoli trattamenti vengono trasformati in cationi e come tali determinati, quali: l'anione arsenito $As\,O_3'''$, l'arseniato $As\,O_4'''$, il cromato $Cr\,O_4''$ e il permanganato $Mn\,O_4'$.

Ma poichè alcuni anioni, come più sopra fu detto, debbonsi ricercare direttamente nella sostanza primitiva, descrivendo i saggi necessari per la loro identificazione, accenneremo senz'altro alle reazioni che servono a riconoscere tutti gli anioni presi in considerazione, supponendo che essi si trovino riuniti nella sostanza da analizzare. Praticamente non

si verifica questa complessità di sostanze, poichè i sali esercitano fra loro sempre delle mutue reazioni, che tendono a trasformare le sostanze presenti; ad es. gli acidi riduttori non possono certamente esistere in presenza di ossidanti.

Trattamento con acido solforico diluito. — Si ottengono per azione dell'acido solforico diluito fatto agire a freddo o a caldo sulla sostanza da analizzare, risultati molto analoghi a quelli ottenuti per riscaldamento con acido solforico conc. o con bisolfato potassico e descritti a pag. 175. Una porzione della sostanza si tratta con acido solforico diluito: se vi ha effervescenza per sviluppo di gas si può supporre la presenza di CO_3'', SO_3'', S_2O_3'', S'', ClO', CN', i quali anioni si riconoscono con le seguenti reazioni:

1. Il ione *solfito* SO_3'' fornisce anidride solforosa SO_2, gas di odore caratteristico; eguale composto gasoso produce pure l'anione *tiosolfato* S_2O_3'', ma in pari tempo esso depone dello zolfo amorfo.

2. Il ione *carbonato* CO_3'' dà origine ad anidride carbonica CO_2, la quale, condotta a gorgogliare in una soluzione diluita di idrato di calcio (*) vi produce un precipitato bianco di carbonato di calcio.

3. Il ione *solfuro* S'' produce lo sviluppo di acido solfidrico H_2S, riconoscibile all'odore e perchè annerisce una cartina imbevuta nell'acetato di piombo.

4. Il ione *ipoclorito* ClO' libera cloro, particolarmente se invece dell'acido solforico si adopera acido cloridrico; il cloro si riconosce per il suo odore caratteristico e per la sua reazione con la miscela di anilina e di ortotoluidina (vedi a pagina 143, n° 2).

5. Il ione *cianogeno* CN' dà origine ad acido cianidrico HCN, dall'odore di mandorle amare; è velenoso! Si ricerca meglio l'anione cianogeno con un altro saggio, come diremo in seguito.

(*) Con una soluzione di idrato di calcio molto concentrata si ottiene per azione di anidride solforosa un precipitato bianco di solfito di calcio $CaSO_3$, il quale può simulare il carbonato di calcio; l'aggiunta di alcuni cc. di acqua scioglie però completamente il solfito, a differenza del carbonato.

Disaggregazione con carbonato sodico. — Dalla sostanza primitiva, per disaggregazione con carbonato sodico, si ottiene una soluzione che contiene oltre ad altri sali alcalini, del cianuro, ferrocianuro, ferricianuro e solfocianato sodico, in una forma cioè facilmente caratterizzabile. Si fanno bollire per 10 minuti almeno 2 gr. della sostanza da analizzare con 50 cc. di soluzione satura di carbonato sodico; si separa il prodotto insolubile per filtrazione, e il filtrato si divide in 3 porzioni:

1. Una porzione della soluzione si evapora a secco, a temperatura molto bassa, con qualche cc. di solfuro ammonico, il residuo si riprende con acido cloridrico, si filtra se è necessario e si aggiunge una goccia di cloruro ferrico: una colorazione rosso-sangue dovuta a solfocianato ferrico, indica la presenza nella sostanza primitiva dell'anione *cianogeno* CN'.

2. Una porzione del filtrato si acidifica con acido cloridrico e si tratta con una goccia di cloruro ferrico: un precipitato azzurro intenso, dovuto a ferrocianuro ferrico, indica l'anione *ferrocianogeno* $Fe\,C_6\,N_6''''$; una colorazione rosso-sangue, da attribuirsi a solfocianato ferrico, rivela l'anione *solfocianato* CNS'.

3. Una porzione del filtrato, acidificata con acido cloridrico, è trattata con una goccia di solfato ferroso: un precipitato azzurro di ferricianuro ferroso indica l'anione *ferricianogeno* $Fe\,C_6\,N_6'''$. Si deve notare che, a causa della facile riduzione dell'acido ferricianidrico, è sovente difficile riconoscere la presenza dell'anione ferricianogeno, sopratutto quando lo si trova allo stato di combinazione insolubile; per disaggregazione con una sostanza alcalina esso passa facilmente allo stato di ione ferrocianogeno.

Saggi fatti direttamente sulla sostanza. — Alla perla al sal di fosforo è facile riconoscere, per la presenza di scheletrini silicei, l'anione *metasilicato* $Si\,O_3'$.

L'anione *nitrito* NO_2' si riconosce all'anello bruno che dà la soluzione acquosa della sostanza con una soluzione di solfato ferroso, senza l'intervento di acido solforico (vedi a pag. 152, n° 2).

Il *nitratoione* NO_3' si riconosce trattando la soluzione acquosa concentrata della sostanza con acido solforico conc.

e aggiungendo solfato ferroso: si ottiene un anello bruno (vedi a pag. 153, n° 2). Può anche utilizzarsi la reazione con la difenilamina. Se si è trovato l'anione nitrito, lo si deve eliminare dapprima, trattando la soluzione con urea e acido solforico, come è indicato a pag. 154, n° 4.

L'anione *metaborato* BO_2' si caratterizza con la cartina di curcuma (vedi a pag. 158, n° 4) oppure trasformandolo in borato di metile, il quale brucia con fiamma verde (pag. 158, n° 1).

Il ione *acetato* $C_2H_3O_2'$ si ricerca riscaldando la sostanza con acido solforico e alcool etilico per formare l'acetato di etile, riconoscibile al suo odore gradevole, oppure riscaldando con anidride arseniosa, allo scopo di ottenere l'ossido di cacodile, di odore ributtante.

L'anione *fluoro* F' infine si determina direttamente sulla sostanza primitiva con il saggio descritto a pag. 182.

II.

Anioni precipitati dal catione bario.

Questo gruppo comprende tutti gli anioni, i cui sali di bario sono poco solubili in soluzione neutra, e cioè gli ioni CO_3'' - F' - SiF_6'' - SO_3'' - S_2O_3'' - SO_4'' - PO_4''' - AsO_3''' - AsO_4''' - SiO_3'' - CrO_4'' e BO_2'. Parecchi di questi anioni sono già stati determinati antecedentemente e di essi non ci occuperemo più.

Come soluzione contenente il catione precipitante $Ba^{\cdot\cdot}$, si adopera una soluzione di cloruro di bario, la quale si fa agire sulla sostanza, dopo aver allontanato la maggior parte dei cationi presenti, affinchè essi non diano origine a delle reazioni secondarie. A tale scopo si fanno bollire circa 2 gr. della sostanza in esame, ridotta in polvere, con 50-60 cc. di soluzione satura di carbonato sodico: per doppia sostituzione la maggior parte dei cationi dei metalli pesanti passa allo stato di carbonati insolubili, mentre gli anioni si combinano con il catione sodio proveniente dal carbonato messo a reagire. Dopo 10 minuti di riscaldamento si separa per filtrazione il precipitato, che si trascura, e il filtrato si neutralizza esat-

tamente con acido nitrico; durante il trattamento con questo acido si sviluppano delle sostanze gasose, le quali possono essere anidride carbonica, acido solfidrico (da solfuri con separazione di zolfo), anidride solforosa (proviene dal solfitoione e dal tiosolfatoione, e in questo caso si separa anche zolfo), cloro (dall'ipocloritoione), ecc. di cui non si tiene conto, perchè già determinate in precedenza.

Per ottenere una soluzione perfettamente neutra si deve acidificare leggermente con acido nitrico, aggiungere qualche goccia di idrato ammonico e poi far bollire per eliminare l'eccesso di ammoniaca e tutte le sostanze gasose messe in libertà, le quali potrebbero intralciare il riconoscimento degli altri anioni. Si aggiunge in seguito un eccesso di soluzione di cloruro di bario, si lascia depositare il precipitato formatosi e si filtra.

Il precipitato, lavato con acqua, si tratta in una capsula con acido nitrico molto diluito, riscaldando sino ad ottenere un residuo secco, il quale si riprende con acqua addizionata di acido nitrico, filtrando se è necessario.

Il residuo insolubile è costituito da solfato e da fluosilicato di bario, che si cararatterizzano con le loro reazioni: il *solfato* ad es. per riduzione sul carbone (vedi a pag. 151, nei saggi per via secca); il *fluosilicato* per trattamento con acido solforico (vedi a pag. 168, n° 1).

La soluzione nitrica si addiziona di acetato sodico in eccesso (in modo da sentire nettamente l'odore dell'acido acetico): si separano allo stato solido il cromato, il fluoruro e l'ossalato di bario, il primo colorato in giallo, gli altri con color bianco. Dopo riposo si filtra e si caratterizzano i singoli anioni nella sostanza solida raccolta sul filtro: il ione *cromato* (già riscontrato durante la ricerca dei cationi nel gruppo dell'idrato ammonico) si riconosce per il suo colore, sciogliendo il precipitato nell'acido nitrico e aggiungendo qualche goccia di acetato di piombo: si deve ottenere un precipitato giallo. Il ione *fluoruro* si determina per azione di acido solforico conc. (vedi a pag. 141, n° 1), ma è meglio ricercarlo nella sostanza solida primitiva, come fu detto. Infine l'*ossalatoione* si caratterizza anch'esso ad es. riscaldando il precipitato con acido solforico conc. (vedi pag. 161, n° 1).

Il liquido, da cui venne separato il precipitato prodotto dall'acetato di sodio, si tratta con nitrato d'argento: si ottiene un precipitato giallo in presenza di *fosfatoione* e di *arsenitoione* e rossobruno se vi è il ione *arseniato*. Tutti questi tre anioni sono già stati riconosciuti nella ricerca sistematica dei cationi. Si differenziano con le loro reazioni caratteristiche; ad es. il fosfatoione con il molibdato ammonico, dopo aver sciolto il precipitato nell'acido nitrico (vedi a pagina 157, n° 4).

In riassunto, si può seguire lo schema seguente:

Anioni precipitati dal catione bario.

La soluzione proveniente dalla disaggregazione con Na_2CO_3, si neutralizza con HNO_3, si riscalda all'ebollizione per 10 minuti, si tratta con $BaCl_2$ in eccesso e si filtra:			
Filtrato Si conserva per le ricerche successive dopo essersi assicurati che non precipita più con $BaCl_2$.	**Precipitato** Si riscalda con HNO_3 sino a secchezza e il residuo si riprende con acqua acidulata con HNO_3:		
	Residuo Contiene gli anioni **SO_4'', SiF_6''**	**Soluzione** Si aggiunge un eccesso di $NaC_2H_3O_2$ e si filtra dopo riposo:	
		Precipitato Contiene: **CrO_4'', F', C_2O_4''**	**Filtrato** Si tratta con $AgNO_3$; il precipitato contiene: **PO_4''', AsO_3''', AsO_4'''**

I rispettivi anioni si caratterizzano con le reazioni descritte nel capitolo VI.

III.

Anioni precipitati dal catione argento.

Il secondo gruppo comprende gli anioni che formano con il catione bario sali facilmente solubili in soluzione neutra, e con il catione argento dei sali poco solubili nelle soluzioni neutre. Comprendono: Cl' - Br' - I' - CN' - $FeCy_6''''$ - $FeCy_6'''$ - CyS' - ClO' - S'' - NO_2' - $C_2H_3O_2'$. Gli anioni: ipoclorito ClO', nitrito NO_2', acetato $C_2H_3O_2'$, solfuro S'', si ricercano diretta-

mente nella sostanza primitiva, poichè i sali da essi formati con il catione argento sono alquanto solubili nell'acqua (salvo il solfuro di argento (*)) e quindi la loro precipitazione non è completa. Anche gli ioni cianuro CN', ferro e ferricianuro $Fe\,Cy_6''''$ e $Fe\,Cy_6'''$ si debbono determinare nella sostanza primitiva; tuttavia indicheremo la loro ricerca, che non riesce qui sempre sicura.

Il liquido neutro separato dal precipitato ottenuto con il cloruro di bario, o quello in cui questo reattivo non produsse alcun precipitato, si tratta con un eccesso di nitrato di argento e dopo riposo si filtra: il filtrato si conserva per la ricerca del ione clorato, mentre si analizza il precipitato per caratterizzare gli anioni contenuti.

Si lava il precipitato con acqua bollente e poi lo si fa bollire con un eccesso di idrato ammonico, filtrando se è necessario. Rimangono indisciolti il ioduro e il ferrocianuro d'argento, i quali si riconoscono facilmente con le loro reazioni caratteristiche: il ione *ioduro* I' per azione di acido solforico conc. (vedi a pag. 147, n° 1) o per trattamento con acqua di cloro (pag. 147, n° 4); il ione *ferrocianuro* $Fe\,Cy_6''''$ per ebollizione con idrato sodico concentrato, filtrando l'ossido di argento insolubile e ricercando nella soluzione il ferrocianuro sodico formatosi:

$$Ag_4\,Fe\,Cy_6 + 4\,Na\,OH = Ag_2\,O + Na_4\,Fe\,Cy_6 + 2\,H_2\,O$$

con una goccia di cloruro ferrico: si deve ottenere un precipitato azzurro intenso di bleu di Prussia.

Una piccola porzione della soluzione ammoniacale, che contiene cloruro, bromuro, cianuro, ferricianuro e solfocianato di argento, si acidifica con acido nitrico; se non si ottiene precipitato si esclude la presenza degli anioni contenuti in questi sali di argento. Se invece si ottiene un precipitato bianco, lo si separa per filtrazione, lo si essicca a 100° C. e poi lo si calcina fortemente: il cianuro, il ferrocianuro e il

(*) Il ione solfuro S'' venne eliminato per trattamento con acido nitrico della soluzione proveniente dalla disaggregazione della sostanza con carbonato sodico.

solfocianato d'argento sono in queste condizioni decomposti, mentre il cloruro e il bromuro d'argento rimangono inalterati. Il residuo della calcinazione si fonde con carbonato sodico-potassico, la massa raffreddata si fa bollire e si filtra; la soluzione contiene allora l'anione cloro e l'anione bromo allo stato di combinazione alcalina. Si divide questa soluzione in due parti:

1. Si aggiunge al liquido qualche cc. di solfuro di carbonio e due o tre goccie di acqua di cloro, agitando vivamente: in presenza del *bromoione* Br′ il solfuro di carbonio si colora in giallo aranciato (*).

2. Il liquido acidulato con acido nitrico e riscaldato per alcuni minuti all'ebollizione viene addizionato di nitrato d'argento: la formazione di un precipitato bianco, caseoso di cloruro d'argento Ag Cl, solubile nell'idrato ammonico e riprecipitabile con acido nitrico, rivela il *cloroanione* Cl.′ Se la sostanza contiene contemporaneamente il bromoione, il precipitato fornito dal bromuro d'argento è giallo, caseoso e può mascherare quello dovuto al cloruro. In questo caso si può ricercare il cloroione evaporando sino a secchezza la soluzione del cloruro alcalino, e riscaldando il residuo solido con bicromato potassico e acido solforico conc. per formare il cloruro di cromile (vedi a pag. 143, n° 2).

Ricerca del cloratoione. — Il filtrato da cui venne separato il precipitato ottenuto con nitrato di argento, contiene, oltre ad un eccesso di argentoioni, il ione clorato Cl O'_3. Lo si caratterizza per riduzione: a tal uopo si acidifica il liquido con qualche goccia di acido nitrico e si aggiunge una piccola quantità di anidride solforosa, oppure si acidula con acido solforico e si immerge un bastoncino di zinco: la pre-

---

(*) In presenza dell'anione iodo I′ il solfuro di carbonio si colora in violetto; in tal caso si aggiunge, goccia a goccia, acqua di cloro sino a scomparsa della colorazione violetta. Appare allora nettamente la colorazione rosso bruna dovuta al bromo o quella giallovinosa del cloruro di bromo Br Cl, formatosi in conseguenza dell'eccesso di cloro.

senza del ione *clorato* è resa manifesta dalla formazione di un precipitato bianco di cloruro d'argento.

Le operazioni analitiche sono riassunte nella tabella schematica seguente:

Anioni precipitati dal catione argento.

Il filtrato ottenuto dal gruppo precedente si tratta con eccesso di $AgNO_3$:		
Filtrato	**Precipitato** Si lava con H_2O bollente e si tratta con eccesso di NH_4OH:	
Per riduzione con SO_2, dopo acidificazione con HNO_3, dà precipitato bianco: **ClO_3'**	**Residuo** Contiene gli anioni: **I', FeC_6N_6''''**	**Filtrato** Si acidifica con HNO_3, il precipitato ottenuto si raccoglie su un filtro, lo si essica e lo si calcina fortemente. Il residuo si fonde con Na_2CO_3 e si liscivia con H_2O, filtrando in seguito: la soluzione contiene gli anioni: **Cl' e Br'**

CAPITOLO XI.

Analisi delle leghe metalliche.

Generalità. — L'analisi qualitativa delle leghe metalliche presenta di rado delle gravi difficoltà, per il numero quasi sempre ristretto dei componenti e perchè essa si limita a ricercare, fra gli elementi elettronegativi, soltanto il carbonio, il fosforo, il silicio e lo zolfo.

Ha tuttavia una certa importanza la presa del campione, perchè le leghe, comportandosi come delle soluzioni saline, sono realmente omogenee solo quando si trovano ancora allo stato liquido. Nella solidificazione, i costituenti tendono ad una separazione, tanto che i lingotti ottenuti presentano una differente composizione nei loro diversi punti. Si deve tener conto di questo fatto particolarmente nell'analisi quantitativa. Nell'analisi chimica qualitativa si può semplicemente limare, con una lima affatto nuova, il lingotto in diversi punti e riunire la limatura ottenuta. Sovente invece di ottenere la lega sotto forma di limatura più o meno fina, la si prepara allo stato di sottili trucioli.

L'attacco delle leghe si compie con acido nitrico. L'acido cloridrico, che pur discioglie una gran parte dei metalli, non è conveniente, perchè i carburi, i fosfuri, i siliciuri, i solfuri e gli arseniuri che possono trovarsi nella lega, sono decomposti da questo acido e sfuggono allo stato di combinazioni idrogenate volatili. Soltanto per qualche lega l'acido nitrico viene sostituito dall'acqua regia. Alcune leghe molto ricche in silicio non sono decomposte neppure dall'acqua regia e allora si attaccano per fusione in un crogiolo di argento con potassa caustica, trattando il residuo con acido nitrico.

Metodo di analisi. — Nel caso più comune, si riscalda da uno a due grammi della lega in una capsula di porcellana, sotto una buona cappa di aspirazione, con 20 cc. di acido nitrico della densità di 1,25 all'incirca, ottenuto mescolando un volume di acido nitrico conc. con un egual volume di acqua.

Quando la reazione si è calmata, si continua a riscaldare sino a che non si sviluppano più dei vapori rossobruni; in seguito si evapora a secco, agitando continuamente ed avendo cura di evitare un soprariscaldamento, il quale potrebbe facilitare la formazione di sali basici, insolubili nell'acqua (*). Il residuo secco si riscalda con 50 cc. circa di acqua e si filtra, se è necessario, la parte indisciolta.

Se si ottiene una soluzione limpida, è segno che la lega non contiene nè stagno, nè antimonio e in tal caso si opera secondo il metodo *A*, più sotto descritto; nel caso che si ottenga un residuo insolubile nell'acqua e colorato in bianco o in verdognolo, la lega contiene stagno o antimonio o entrambi questi metalli e si procede allora secondo il metodo B.

A. Assenza di stagno e di antimonio.

La soluzione acquosa si addiziona di 2 cc. di acido solforico conc. e si riscalda fortemente sino a che si sviluppano dei fumi bianchi, abbondanti, di acido solforico; si lascia allora raffreddare, si diluisce con 50 cc. di acqua e si filtra.

Il residuo è costituito da solfato di piombo bianco; per assicurarsene, lo si tratta più volte sul filtro stesso con una soluzione ammoniacale di tartrato ammonico e nel filtrato si aggiunge qualche goccia di cromato potassico: un precipitato giallo di cromato di piombo, indica la presenza di *piombo* nella lega.

Il filtrato può contenere bismuto, cadmio, rame, ferro, manganese, nichel, cobalto, zinco, alluminio e acido fosforico; lo si sottopone all'azione dell'acido solfidrico gasoso sino a completa precipitazione e si filtra.

Il precipitato è formato dai solfuri di bismuto, di rame e di cadmio; si scioglie in una capsula con acido nitrico diluito e bollente, si separa per filtrazione lo zolfo messo in libertà, e nel filtrato nitrico si determinano i cationi presenti

---

(*) Se questi composti si formano, ciò che sovente è indicato da un color bruno nel residuo, si aggiunge qualche cc. di acido nitrico conc., si riscalda e si tratta poi con acqua.

procedendo come abbiamo indicato nel metodo sistematico (vedi a pag. 197), cioè riconoscendo il *bismuto* con idrato ammonico, il *rame* con ferrocianuro potassico, il *cadmio* con acido solfidrico, previa aggiunta di cianuro potassico se la soluzione contiene rame.

Il liquido filtrato racchiude gli altri elementi allo stato di solfati, oltre all'acido fosforico; si riscalda all'ebollizione per alcuni minuti allo scopo di eliminare l'eccesso di acido solfidrico, si separa per filtrazione lo zolfo liberato, si ossida con alcune goccie di acido nitrico conc., continuando l'ebollizione. Si aggiungono in seguito 10 cc. di cloruro ammonico e poi, sempre facendo bollire, dell'idrato ammonico per piccole porzioni, sino a che l'odore dell'ammoniaca persiste. Si filtra rapidamente.

Il precipitato contiene alluminio e ferro allo stato di idrati e di fosfati; si scioglie nella quantità strettamente necessaria di acido nitrico bollente e si assaggiano alcuni cc. con ferrocianuro potassico: un precipitato azzurro intenso di ferrocianuro ferrico svela il *ferro*. Un'altra porzione della soluzione nitrica si introduce in un eccesso di molibdato ammonico, riscaldando a mite calore: un precipitato giallo pesante di fosfomolibdato ammonico indica la presenza del *fosfatoione* PO_4'''. La rimanente parte della soluzione nitrica si tratta con un eccesso di idrato sodico, riscaldando per alcuni minuti, indi si filtra; nel filtrato si aggiunge un eccesso di cloruro ammonico: un precipitato bianco, fioccoso, di idrato di alluminio indica la presenza nella lega di *alluminio* (*).

Il liquido proveniente dalla separazione del precipitato prodotto dall'idrato ammonico, contiene *manganese, zinco, cobalto* e *nichel,* i quali si ricercano con il metodo descritto a suo tempo nella ricerca sistematica dei cationi del IV gruppo (vedi a pag. 208).

(*) Se la lega non contiene nè ferro, nè alluminio e non si ottiene quindi un precipitato con l'idrato ammonico, si cerca il fosfatoione direttamente sopra una porzione della soluzione analizzata, dopo averla addizionata di acido nitrico.

B. Presenza di stagno o di antimonio o di entrambi i metalli.

La lega trattata con acido nitrico, lascia un residuo insolubile nell'acqua, il quale contiene anidride stannica, triossido e pentossido di antimonio, triossido di bismuto, anidride fosforica, con traccie di rame, piombo, ferro, ecc. Può pure essere formato da *silice*, che si identifica con la perla al sal di fosforo. Mentre la soluzione acquosa ottenuta come fu detto più sopra, si analizza secondo il metodo *A*, si tratta il residuo con idrato potassico sino a reazione nettamente alcalina, per trasformare gli ossidi e le anidridi nei corrispondenti sali, e poi si aggiunge un eccesso (da 10 a 20 cc.) di una soluzione incolora e concentrata di solfuro potassico, riscaldando per qualche tempo sopra un bagno maria. Dopo raffreddamento si filtra.

Il residuo contiene allo stato di solfuri le traccie di *piombo, bismuto, rame* e *cadmio* (oltre ad oro e platino), che si ricercano con il metodo già indicato, dopo averli trasformati in nitrati.

Il liquido filtrato contiene lo stagno e l'antimonio allo stato di solfosali, oltre a fosfato potassico; si acidula con acido cloridrico diluito e si filtra. Nel filtrato si ricerca il *fosfatoione*, concentrandolo a piccolo volume, acidificandolo con acido nitrico e aggiungendolo ad un leggero eccesso di molibdato ammonico. Il precipitato, formato dallo *stagno* e dall'*antimonio* allo stato di solfuri, si analizza sciogliendolo nell'acido cloridrico conc. e bollente, secondo il metodo descritto a suo tempo nell'esame dei cationi del II gruppo, I sottogruppo (vedi a pag. 195).

CAPITOLO XII.

Analisi qualitativa dei gas.

Generalità. — L'analisi qualitativa delle sostanze gasose non ha grande importanza, poichè nella tecnica, più che la semplice composizione qualitativa di un dato miscuglio gasoso, preme conoscere la proporzione dei componenti. Tuttavia, trattandosi di saggi, che il chimico deve non di rado effettuare, abbiamo creduto bene riassumere in una forma molto semplice i principali metodi di indagine.

L'analisi di un gas isolato presenta di rado delle difficoltà; molto sovente le proprietà organolettiche: colore, odore, ecc. sono sufficienti a caratterizzarlo. Ma il problema non è più così facile allorchè si tratta di un miscuglio molto complesso, non conoscendosi ancora un metodo sistematico di analisi, che comprenda anche le sostanze gasose meno importanti.

Metodo di analisi. — Il campione gasoso deve essere analizzato possibilmente poco tempo dopo il suo prelievo; esso si raccoglie ordinariamente per aspirazione in recipienti di vetro sopra liquidi speciali, i quali debbono possedere un piccolo coefficiente d'assorbimento verso i gas, onde evitare la diffusione fra i gas racchiusi nel recipiente e quelli dell'ambiente esterno. Si adopera a tale scopo del mercurio, il quale va naturalmente escluso per quelle sostanze che, come il cloro, l'acido solfidrico, i vapori di bromo, ecc. si combinano direttamente con il mercurio. Questi gas sono raccolti e conservati in recipienti di vetro ben asciutti, che si chiudono con tappi di caucciù o meglio per fusione del vetro alla lampada. Per analisi meno esatte, si può raccogliere i gas sull'acqua, ma è necessario saturarla preventivamente con la miscela gasosa stessa e effettuare l'analisi immediatamente dopo la raccolta.

Si deve tener nota dell'*odore* dei gas, del loro *colore*, che si osserva meglio esaminando i gas sotto un grande spessore, ad es. attraverso un lungo tubo di vetro diritto, chiuso da

due lastre di vetro parallele. Si osserverà se *emana fumi* all'aria umida, lasciando sfuggire alcune bolle dalla provetta posta sul bagno a mercurio, se si *infiamma* spontaneamente all'aria o a contatto con un corpo in ignizione. Si fa questa ultima esperienza trasportando un po' del gas in un tubo da saggio, tenendolo chiuso con il pollice ed accostandolo ad una piccola fiamma, che dia poca luce ad es. un fiammifero di legno. Giova operare in un luogo un po' buio e se il gas è incombustibile, introdurre il fiammifero nel tubo da saggio, notando se la combustione è attivata o arrestata. Ha importanza anche l'esame dell'azione di una serie di *scintille elettriche:* a tal uopo si trasportano alcuni cc. del gas in un piccolo eudiometro (*), in cui si fa scoccare una serie di scintille elettriche, osservando se si formano delle sostanze colorate o dei depositi di particelle solide. Si terrà conto anche delle reazioni ottenute con le *carte reattive* al tornasole, all'acetato di piombo, ecc.

Si adoperano inoltre alcuni speciali reattivi, fra cui ricordiamo:

1. Una soluzione alcalina di pirogallolo, ottenuta mescolando un volume di soluzione al 22 % di pirogallolo con 5–6 volte il proprio volume di idrato potassico (3 : 2). Serve per assorbire l'ossigeno.

2. Una soluzione alcalina di idrosolfito sodico $Na_2 S_2 O_4$, preparata sciogliendo 10 gr. di questo composto in 50 cc. di acqua e aggiungendo in seguito 50 cc. di idrato sodico al 10 %. Assorbe rapidamente l'ossigeno secondo l'equazione:

$$2\ Na_2 S_2 O_4 + 2\ H_2 O + O_2 = 4\ Na\ H\ SO_3$$

3. Una soluzione di cloruro rameoso ammoniacale, preparata agitando 200 gr. di cloruro rameoso Cu Cl con 200 gr. di cloruro ammonico disciolti in 750 cc. di acqua e aggiun-

---

(*) L'*eudiometro* è una campanella di vetro, ordinariamente graduata, che alla sua estremità superiore, porta due fili di platino, attraversanti il vetro in modo che nell'interno le loro estremità siano separate da un piccolo spazio di uno o due millimetri. Si uniscono le estremità esterne di questi fili con un rocchetto di Ruhmkorff, e si fanno scoccare nell'interno delle scintille elettriche.

gendo in seguito per ogni 3 volumi di questa soluzione, un volume di idrato ammonico del peso specifico di 0,910. Si conserva il reattivo in una bottiglia ben chiusa, in cui si pone una spirale di rame, che arriva sino al turacciolo. Un cc. di questo reattivo assorbe 16 cc. di ossido di carbonio; assorbe altresì l'etilene, l'acetilene, con il quale forma l'acetiluro di rame ammoniacale $(Cu_2 C_2 H_2) O$.

4. Una soluzione molto diluita di cloruro palladoso $Pd Cl_2$ è adoperata come reattivo dell'ossido di carbonio, il quale la riduce precipitando palladio metallico come polvere nera:

$$Pd Cl_2 + CO + H_2 O = 2 H Cl + CO_2 + Pd$$

Esponiamo nella tabella seguente i risultati ottenuti da questi saggi:

A. I gas non sono combustibili.

Si introduce nel recipiente qualche goccia di acqua e poi un pezzetto di idrato potassico.

I. Non si produce alcun notevole assorbimento.

a) Il gas ravviva la combustione di un fiammifero o di un fuscellino di paglia avente un punto in ignizione:

1) Il gas è incoloro, inodoro, viene assorbito da una soluzione alcalina di pirogallolo o da una soluzione pure alcalina di idrosolfito di sodio: *ossigeno* O_2;

2) Il gas ha un odore caratteristico, le stesse reazioni dell'ossigeno; azzurrisce una cartina imbevuta nella salda d'amido iodurata e colora in rossovinoso la soluzione del cloridrato di metafenilendiamina: *ozono* O_3;

3) Il gas è incoloro e inodoro, insolubile nella soluzione alcalina di pirogallolo, alquanto assorbito dall'alcool assoluto: *protossido di azoto*: N_2O.

b) Il gas non mantiene la combustione:

1) È assorbito da una soluzione di solfato ferroso e all'aria si ossida in biossido d'azoto colorato in rosso bruno, con odore caratteristico: *ossido di azoto* NO;

2) Gas incoloro, inodoro: *azoto* N.

II. Si produce un notevole assorbimento. — Si osserva se la diminuzione di volume è rapida, se ha luogo immediatamente dopo l'aggiunta di acqua (ciò che fa sospettare: ammoniaca, idracidi,

fluoruro di silicio) o se avviene soltanto dopo l'introduzione della potassa caustica.

c) Gas colorati in giallo, che attaccano il mercurio:

1) Odore caratteristico, color giallo verdastro, non si altera con la scintilla elettrica; colora in viola scuro una cartina imbevuta nella miscela di aniline indicata a pag. 143: *cloro* Cl_2;

2) Esplodono con le scintille elettriche, precipitano il nitrato di argento: *ossidi del cloro:* Cl_2O, ClO_2.

d) Gas colorati in rosso:

1) Vapori che si condensano per raffreddamento, solubili nell'acqua con colorazione bruna, attaccano il mercurio e posseggono odore sgradevole: *bromo* Br_2;

2) Gas rossobruni, pesanti, assorbiti dal solfato ferroso: *biossido di azoto* N_2O;

e) Gas incolori che non fumano all'aria:

1) Odore caratteristico, azzurrisce una cartina di tornasole rossa, dà abbondanti fumi bianchi in presenza di acido cloridrico: *ammoniaca*: NH_3;

2) Odore di zolfo bruciato, arrossa leggermente una cartina di tornasole azzurra; facilmente assorbito dal biossido di piombo, che si trasforma in solfato: *anidride solforosa* SO_2;

3) Solubile nell'acqua, inodora, sapore acidulo, colora il tornasole in rosso vinoso; intorbida l'acqua di calce: *anidride carbonica* CO_2;

4) Odore sgradevole, lentamente decomposto dall'acqua, in cui si riscontra la presenza di cloroioni: *ossicloruro di carbonio* $COCl_2$;

f) Gas incolori, che fumano all'aria umida, specie in presenza di ammoniaca:

1) Odore pungente; solubile nell'acqua, attacca rapidamente il mercurio; è decomposto dal cloro con deposito di iodo: *acido iodidrico* HI;

2) Attacca lentamente il mercurio; il cloro lo decompone liberando dei vapori rosso bruni di bromo: *acido bromidrico* HBr;

3) Non attacca il mercurio; odore pungente, solubilissimo nell'acqua, non decomposto dal cloro: *acido cloridrico* HCl;

4) Per raffreddamento si condensa; odore pungente, solubile nell'acqua, attacca il vetro: *acido fluoridrico* HF;

5) Decomposto dall'acqua con formazione di silice gelatinosa: *fluoruro di silicio* SiF_4.

B. I gas sono combustibili.

Si osserva il colore della fiamma, se si producono durante la combustione dei fumi bianchi o dei depositi solidi sulle pareti del recipiente. Si introduce in questo qualche goccia di acqua e poscia un frammento di idrato potassico.

I. Si produce un assorbimento molto evidente.

a) Il gas si è disciolto immediatamente già nell'acqua; ha odore di salamoia, una reazione fortemente alcalina, produce dei fumi bianchi in presenza di acido cloridrico e precipita l'acido cloroplatinico: *metilamina* CH_3NH_2 e altre basi analoghe.

b) Il gas si è disciolto lentamente nell'acqua, assai più dopo l'introduzione dell'idrato potassico:

1) Brucia con fiamma azzurra, con deposito di zolfo e formazione di anidride solforosa; ha odore di ova putride caratteristico e annerisce una cartina all'acetato di piombo: *acido solfidrico* H_2S.

2) Brucia con fiamma porpora, formando anidride carbonica: *cianogeno* C_2N_2.

II. Non avviene alcun assorbimento nè con l'acqua, nè con l'idrato potassico.

c) Il volume del gas aumenta; si infiamma talvolta spontaneamente all'aria, brucia con fiamma rossastra, con deposito bianco di anidride silicica o bruno di silicio: *idrogeno siliciato* SiH_4;

d) Brucia con fiamma azzurra, con formazione di anidride carbonica, senza dare acqua; viene assorbito dal cloruro rameoso ammoniacale e annerisce una soluzione diluita di cloruro palladoso: *ossido di carbonio* CO;

e) Fiamma azzurra, poco visibile, accompagnata da formazione di acqua neutra al tornasole, senza dar origine ad anidride carbonica: *idrogeno* H_2;

f) Gas che bruciano formando acqua acida al tornasole:

1) Odore sgradevole, caratteristico, sovente spontaneamente infiammabile; brucia con fiamma gialla brillante, con formazione di fumi bianchi di anidride fosforosa e deposito giallo o rossastro di fosforo, assorbito dal cloruro rameoso: *idrogeno fosforato*: PH_3;

2) Odore agliaceo, assorbito dal cloruro rameoso, che precipita in nero; brucia con fiamma bianca azzurrastra e deposito bianco di anidride arseniosa o bruno di arsenico: *idrogeno arsenicale*: AsH_3.

g) Gas che bruciano formando acqua e anidride carbonica, qualche volta con deposito di carbone.

α) Assorbiti dal bromo, non assorbiti dal cloruro rameoso ammoniacale:

1) Molto difficilmente assorbito dall'acido solforico bollente: *etilene* C_2H_4;

4) Assai assorbiti dall'acido solforico bollente: *propilene* C_3H_6 e *butilene* C_4H_8;

β) Assorbiti dal bromo, dal cloruro rameoso ammoniacale:

1) Precipita in rosso il cloruro rameoso ammoniacale: *acetilene* C_2H_2;

2) Precipita in giallo il cloruro rameoso ammoniacale: *allilene* C_3H_4.

CAPITOLO XIII.

Analisi delle sostanze organiche.

Generalità. — Scopo dell'analisi organica qualitativa non è soltanto di determinare la natura degli elementi componenti, ma anche di conoscere i diversi gruppi atomici esistenti nella molecola, a cui è dovuta la funzione della sostanza presa in esame, allo scopo di poterla classificare nei diversi gruppi, in cui si suole comprendere tutti i composti organici finora conosciuti. Così per identificare veramente una data sostanza organica è necessario conoscere non solo la presenza ad es. del carbonio, dell'idrogeno, dell'ossigeno, ecc., e la proporzione centesimale di questi elementi, ma anche mettere in rilievo quei complessi atomici che permettono di affermare che la sostanza è un alcool o un'aldeide o un acido, ecc.

I metodi di investigazione non possono essere quelli che vediamo applicati nell'analisi dei composti inorganici, i quali sono capaci di ionizzarsi in soluzione; le sostanze organiche, salvo rare eccezioni, non sono elettroliti e richiedono necessariamente processi analitici speciali, ricerche particolari sovente molto ardue. Il problema, di per sè già non semplice, è reso ancor più irto di difficoltà dal fenomeno molto frequente della isomeria, dipendente dalla diversa disposizione dei gruppi atomici attorno agli atomi di carbonio. I metodi sino ad oggi conosciuti non sempre conducono a risultati sicuri, non permettono di tracciare un vero metodo sistematico di analisi; l'esame di un miscuglio è un problema ancora insormontabile, se si eccettuano pochi casi, tanto che il chimico, specie quando vuole determinare la natura dei gruppi funzionali, deve rivolgere la sua attenzione sulle sostanze organiche isolate le une dalle altre e rese perfettamente pure.

Ne deriva che possiamo distinguere l'analisi qualitativa dei composti organici, in:

I. Analisi elementare qualitativa.
II. Riconoscimento dei gruppi funzionali.

A cui vanno aggiunti quei saggi che permettono di identificare esattamente la sostanza esaminata, noto il gruppo a cui essa appartiene, come l'esame dei caratteri organolettici, la determinazione delle costanti fisiche, fra cui principalmente il punto di fusione e quello di ebollizione. Noi studieremo dapprima questi metodi di ricerca che considereremo come saggi preliminari, avvertendo ancora una volta che tutte le indagini si intendono eseguite sopra sostanze perfettamente pure. Il chimico tenga poi a disposizione un buon trattato di Chimica Organica, per verificare la corrispondenza dei caratteri del composto analizzato con quello già descritto nella letteratura.

Saggi preliminari. — Si deve osservare l'aspetto, l'odore, il colore, il sapore (con cautela) della sostanza in esame, la sua reazione alle carte reattive, la solubilità nell'acqua, nell'alcool etilico, nell'etere solforico, nel cloroformio, ecc.

Il controllo del punto di fusione è un'operazione che si può fare con molta semplicità, adoperando delle piccole quantità di sostanza, che vengono introdotte in un tubicino capillare di vetro, a pareti molto sottili, chiuso al fondo e legato con un filo di platino ad un buon termometro, in modo che la sostanza sia all'altezza del bulbo termometrico. Se la sostanza fonde ad una temperatura inferiore ai 100°, si immerge il termometro con il tubicino in un recipiente di vetro contenente dell'acqua, la quale si riscalda gradatamente con una lampada Bunsen; se necessita una temperatura maggiore si adopera olio di paraffina, acido solforico, il quale può venir riscaldato sopra i 300° C. Durante il riscaldamento si osserva il comportamento della sostanza e quando questa fonde si nota immediamente la temperatura segnata dal termometro. È bene ripetere l'operazione, prendendo la media dei due risultati.

Il punto di ebollizione di una sostanza è la temperatura costante a cui essa bolle sotto la pressione normale di 760 mm. Si determina introducendo il liquido o la sostanza solida (se fonde e può distillare senza decomporsi) in un palloncino a collo lungo, a cui si adatta un buon tappo di sughero con due forellini: in uno passa il termometro, nell'altro un tubo che comunica con un refrigerante. Il bulbo termo-

metrico deve scendere nel pallone in modo da trovarsi completamente immerso nei vapori. Si riscalda dolcemente e quando la sostanza bolle si legge la temperatura segnata dal termometro e mantenutasi costante durante l'ebollizione.

La temperatura letta sul termometro deve essere opportunamente corretta, perchè la colonna di mercurio che non è immersa nei vapori della sostanza, ha sempre una temperatura inferiore, presso a poco eguale a quella dell'ambiente esterno.

Analisi elementare qualitativa. — Una differenza facile ad esser messa in rilievo fra le sostanze organiche e quelle inorganiche o minerali, è che le prime, contenendo come elemento essenziale il carbonio, lasciano un residuo carbonioso nero quando sono riscaldate convenientemente a temperatura elevata o bruciano formando anidride carbonica. La combustione può avvenire liberamente all'aria, a spese dell'ossigeno atmosferico, come per l'alcool etilico, l'acetilene, il benzene, ecc. oppure deve effettuarsi con ossigeno allo stato nascente, quale può venir ceduto da una sostanza ossidante.

Ricerca del carbonio e dell'idrogeno. — Il miglior metodo per la ricerca del carbonio consiste appunto nel riscaldare la sostanza con un ossidante, quale è l'ossido rameico Cu O, che a temperatura elevata cede al carbonio l'ossigeno necessario per formare anidride carbonica:

$$2\,CuO + C = 2\,Cu + CO_2$$

Contemporaneamente brucia anche l'idrogeno della sostanza organica dando origine ad acqua:

$$CuO + 2\,H = Cu + H_2O$$

La sostanza viene mescolata con circa dieci volte il proprio volume di ossido di rame, il quale deve essere stato calcinato di recente e poi lasciato raffreddare in un ambiente secco ad es. in un essiccatore ad acido solforico. Anche la sostanza deve essere stata preventivamente essiccata a 100°, oppure, se si altera a questa temperatura, in un essiccatore ad acido solforico nel vuoto.

La miscela della sostanza da analizzare con l'ossido di rame è introdotta in un tubo da saggi, che si chiude con un tappo attraversato da un tubo di sviluppo munito di una bolla, il quale pesca in una soluzione limpida di idrato di bario (acqua di barite). Si riscalda la sostanza, elevando gradatamente la sua temperatura: l'anidride carbonica che si svolge viene resa manifesta da un precipitato bianco di carbonato di bario, mentre l'acqua si condensa in piccole bollicine sulle pareti fredde del tubo e nella bolla.

Se la sostanza organica è gasosa, la si fa passare attraverso un tubo di vetro fortemente riscaldato e contenente uno strato lungo almeno 30 cm., di ossido rameico, conducendo l'anidride carbonica, per mezzo di un apposito tubo di sviluppo, a gorgogliare nell'acqua di barite.

Ricerca dell'azoto. — In molte sostanze, come nelle proteine, la presenza dell'azoto è rivelata dall'odore di corna bruciate che si sviluppa per riscaldamento su lamina di platino. In modo più sicuro si può riconoscere con i seguenti metodi:

1) Metodo Lassaigne. — Si pone sul fondo di un tubo da saggi asciutto un pezzo di potassio metallico ben pulito ed asciutto, e lo si ricopre con la sostanza in esame; si riscalda gradatamente sino ad arroventamento del tubo, il quale si rompe immergendolo, quando è ancora caldo, in un bicchiere contenente 10 cc. di acqua. Si filtra la soluzione e nel filtrato, che contiene il cianuro potassico formatosi per azione del potassio sulla sostanza organica azotata, si aggiungono poche goccie di una soluzione di solfato ferroso, addizionata di cloruro ferrico. Si riscalda per due minuti all'ebollizione, e si acidifica il liquido con acido cloridrico: la presenza dell'azoto è svelata dalla formazione di un precipitato azzurro intenso dovuto a ferrocianuro ferrico. Se l'azoto è in piccola quantità si ottiene solo una colorazione azzurro-verdastra e se manca, il liquido appare colorato in giallo.

Il metodo non è applicabile per le sostanze organiche esplosive, per i derivati diazoici e in generale per tutti quei composti che sviluppano l'azoto per riscaldamento a temperatura poco elevata. In tal caso si può sostituire il potassio con una

miscela di carbonato potassico e magnesio in polvere. Se la sostanza contiene contemporaneamente zolfo, si forma solfocianato potassico, e la colorazione dell'azzurro di Prussia può venir resa meno netta.

2) Metodo Will e Warrentrapp. — Si mescola la sostanza con *calce sodata* (*), e si riscalda in un tubo da saggi poco fusibile; si svolge ammoniaca riconoscibile all'odore o perchè azzurrisce le cartine rosse di tornasole.

Il metodo non serve per le sostanze contenenti azoto nitrico, azoico e diazoico.

3) Metodo di Kjeldahl. — Si riscalda a lungo un po' di sostanza con 5 cc. di acido solforico conc. e una goccia di mercurio (il quale agisce da catalizzatore ossidante); l'azoto è in tal modo trasformato in solfato di ammonio e la miscela, resa alcalina con idrato sodico, svolge per riscaldamento ammoniaca.

Il metodo non si può usare per l'analisi delle sostanze organiche contenenti azoto nitrico o appartenente ad un gruppo chinolinico, piridinico, ecc.

Ricerca degli alogeni. — Molto raramente si riscontrano nelle sostanze organiche allo stato ionizzabile e quindi non si possono rivelare direttamente con il nitrato di argento. Trascurando il fluoro, poco comune nelle combinazioni organiche, si ricerca il cloro, il bromo e il iodo con uno dei seguenti metodi:

1) Metodo di Beilstein. — Si fissa con un occhiello all'estremità di un filo di platino, un pezzetto di ossido rameico, che si arroventa alla lampada Bunsen sino a che la fiamma non si colora più in verde. Si lascia allora raffreddare e lo si bagna e lo si cosparge della sostanza; riscaldando nuovamente alla fiamma ossidante della lampada Bunsen, si ottiene una colorazione verde o verde azzurra, a seconda della presenza del cloro o del bromo, oppure del iodo (vedi a pag. 179).

(*) La *calce sodata* si ottiene arroventando una miscela in parti eguali di idrato di calcio e di idrato sodico, ridotti in polvere.

2) Metodo di Carius. — Consiste nell'ossidare la sostanza organica con acido nitrico conc. ad elevata temperatura e sotto pressione, in presenza di nitrato di argento, il quale forma quantitativamente il sale alogenico dell'argento. Si adopera un tubo di vetro piuttosto spesso e poco fusibile, chiuso ad una estremità, in cui si pone la sostanza, alcuni cristallini di nitrato d'argento e circa 2 cc. di acido nitrico conc. (d = 1,52); si chiude poi il tubo alla lampada, per fusione del vetro, e si riscalda lentamente in una stufa ad aria per parecchie ore (anche da 8 a 10) ad una temperatura di circa 250°-300°. Dopo raffreddamento, si apre *con cautela* il tubo, e il contenuto è versato in un bicchiere contenente dell'acqua; il precipitato di cloruro, bromuro e ioduro d'argento formato si separa per filtrazione e si caratterizza.

3) Riscaldamento con calce sodata. — Si opera come nella ricerca dell'azoto, assicurandosi che la calce sodata non contenga alogeni. Si formano nel riscaldamento cloruri, bromuri e ioduri di sodio e di calcio; la massa riscaldata si tratta con acqua, si acidifica con acido nitrico, si filtra e si saggia il filtrato con nitrato d'argento, analizzando il precipitato ottenuto.

Ricerca dello zolfo. — Può venir effettuata con il metodo proposto dal Carius, operando come si è detto per gli alogeni, solo che nel tubo non si pone il nitrato d'argento; il liquido ottenuto alla fine del riscaldamento, si versa in un bicchiere contenente dell'acqua e dopo filtrazione si ricercano gli anioni SO_4'' formatisi, con il cloruro di bario.

In parecchi casi dà buoni risultati il riscaldamento della sostanza con un pezzetto di potassio o sodio metallico; si forma del solfuro alcalino, solubile nell'acqua e riconoscibile con nitroprussiato sodico (colorazione viola) e con acetato di piombo, dopo aver acidificato con acido acetico (precipitato nero).

Ricerca del fosforo, dell'arsenico e dei metalli. — Il metodo di ricerca più usato per il fosforo è fondato sull'ossidazione della sostanza organica e sulla susseguente formazione di acido fosforico; si riscalda fortemente la sostanza

con una miscela di nitrato e di carbonato sodico e la massa risultante si riprende con acqua calda. Dopo filtrazione si acidifica con acido nitrico e si svela l'acido fosforico con il molibdato ammonico.

La ricerca dell'arsenico si eseguisce in modo analogo, rivelando l'acido arsenico formatosi con le sue reazioni caratteristiche.

Tralasciando gli altri elementi poco importanti, ricorderemo ancora che i metalli vengono ricercati dopo incenerimento del composto in un crogiuolo di platino sino a distruzione della sostanza organica. Se si tratta di elementi facilmente volatili, come il mercurio, lo zinco, ecc., si distrugge la sostanza organica per riscaldamento con acido nitrico conc. a 300° in un tubo chiuso, diluendo con acqua il liquido acido risultante e analizzando la soluzione come si fa nell'analisi inorganica.

Non si conoscono ancora metodi per la determinazione dell'ossigeno.

Riconoscimento dei gruppi funzionali. — Esponiamo qui i metodi di ricerca dei più importanti complessi atomici, i quali determinano le funzioni nelle sostanze organiche; tali metodi non sono sempre indipendenti dalla natura del composto che si analizza e talvolta non conducono a risultati rigorosamente affermativi.

Gruppo ossidrile alcoolico. — Le sostanze che contengono l'ossidrile — OH direttamente legato al carbonio sono gli alcooli e i fenoli; distingueremo quindi l'ossidrile alcoolico da quello fenolico, benchè le due serie di composti abbiano in comune molte reazioni.

1. La sostanza allo stato solido o liquido a contatto con potassio o sodio metallico, svolge a freddo oppure a caldo, dell'idrogeno, formando gli alcoolati corrispondenti; così dall'alcool metilico CH_3 OH si ottiene il metilato sodico CH_3 ONa.

2. Riscaldando la sostanza con anidride acetica o con acido acetico glaciale in presenza di acetato sodico anidro, oppure con cloruro di acetile, si sostituisce l'idrogeno ossidrilico con il radicale acetilico CH_3 CO —; isolando e puri-

ficando l'acetilderivato si può riconoscere in esso la presenza del radicale acetile per saponificazione, ottenendosi acido acetico. Così dall'alcool metilico CH_3OH per azione del cloruro di acetile CH_3COCl si ottiene l'acetato di metile:

$$CH_3OH + CH_3CO\,Cl = HCl + CH_3OCOCH_3$$

decomposto dagli idrati alcalini che formano acetato potassico:

$$CH_3OCO\,CH_3 + KOH = CH_3COOK + CH_3OH$$

rigenerando l'alcool. Questa reazione è quantitativa, poichè ogni ossidrile alcoolico fissa un radicale acetile.

3. Secondo Sabatier e Senderens (1905) gli alcooli si distinguono dai fenoli per la loro facile ossidabilità. Facendo passare i vapori di un alcool attraverso uno strato di rame ridotto, riscaldato a 300°, gli alcooli primari formano l'aldeide corrispondente e i secondari dànno origine al chetone, entrambi con sviluppo di idrogeno, mentre gli alcooli terziari si decompongono in idrocarburi non saturi ed acqua. L'aldeide e il chetone si differenziano con le loro reazioni caratteristiche, mentre l'idrocarburo non saturo si riconosce con acqua di bromo, che viene immediatamente decolorata, causa la sottrazione dell'alogeno.

4. Secondo Meyer e Locher, trasformando un alcool primario nel iododerivato e questo, per azione del nitrito d'argento nel nitroderivato, si ottiene, per azione successiva dell'acido nitroso, l'acido nitrolico corrispondente, il cui sale potassico è colorato in rosso; la colorazione scompare per aggiunta di un acido, poichè l'acido nitrolico allo stato libero è incoloro. Con gli alcooli secondari si ottengono invece dei pseudonitroli colorati in azzurro o in azzurro-verdastro e di odore irritante; invece gli alcooli terziari non dànno alcuna colorazione.

Gruppo ossidrile fenolico. — I fenoli si possono acetilare come gli alcooli, mediante l'anidride acetica o il cloruro di acetile e reagiscono pure con potassio o sodio metallico formando il fenato alcalino corrispondente.

1) Con il cloruro ferrico dànno origine a chinidroni o a sostanze del tipo chinonico, oppure a fenati ferrici varia-

mente colorati; così il fenolo ordinario $C_6 H_5 OH$ si colora in violaceo, la pirocatechina $C_6 H_4 (OH)_2$ in verde, ecc.

2) I fenoli trattati con acido nitroso (nitrito potassico ed eccesso di acido solforico conc.) si colorano in vario modo. I fenoli monovalenti e quelli polivalenti, purchè la posizione para (1, 4) sia libera, formano dei nitroso derivati, che combinandosi con l'eccesso di fenolo dànno sostanze variamente colorate: il fenolo ordinario dà un bel colore azzurro (reazione di Liebermann).

Gruppo aldeidico — COH. — Le aldeidi, prodotti dell'ossidazione incompleta degli alcooli primari, per ulteriore ossidazione si trasformano negli acidi corrispondenti. In soluzione acquosa o alcoolica si combinano con i bisolfiti alcalini e alcalino-terrosi, formando dei composti cristallini, che si scindono nei loro componenti per riscaldamento con alcali o con acidi diluiti. Reagiscono anche con la fenilidrazina $C_6 H_5 NH. NH_2$ in presenza di acido acetico, riscaldando leggermente; si ottiene un aldoidrazone poco solubile, che si separa allo stato cristallino. Presentano ancora le reazioni seguenti più caratteristiche:

1) Se ad una soluzione acquosa di fucsina al 0,25 ‰ decolorata con anidride solforosa, si aggiunge un composto a funzione aldeidica, ricompare tosto il color rosso vinoso della fucsina.

2) Causa il loro potere riducente le aldeidi separano argento, allo stato di polvere nera, da una soluzione ammoniacale di ossido d'argento; riducono a caldo il reattivo di Fehling (soluzione di solfato di rame e di tartrato sodico potassico).

3) Trattando un'aldeide in soluzione acquosa o idroalcoolica con acido benzensolfoidrossamico $C_6 H_5 SO_2. NOH$ in presenza di potassa sino a reazione debolmente alcalina, si forma un acido idrossamico (per addizionamento del gruppo *nitrossile* = NOH), i cui sali ferrici sono colorati in rosso (reazione di Angeli-Rimini).

Gruppo chetonico = CO. — I chetoni provengono dall'ossidazione degli alcooli secondari e per ulteriore ossidazione forniscono, in seguito a scissione della molecola, due acidi

aventi un minor numero di atomi di carbonio nella molecola. Addizionano, come le aldeidi, i bisolfiti alcalini e alcalinoterrosi per formare dei composti cristallizzati e reagiscono pure con la fenilidrazina dando dei chetoidrazoni insolubili e cristallini. A differenza delle aldeidi non riducono l'ossido di argento ammoniacale e non dànno la reazione di Angeli-Rimini.

Se nell'ossidazione di un chetone, si ottengono soltanto acidi della serie grassa, il chetone appartiene pur esso a questa serie; se si ottiene contemporaneamente un acido grasso e un acido aromatico, il chetone appartiene alla serie aromatica.

Gruppo carbossilico — COOH. — Gli acidi organici sono caratterizzati dalla presenza del gruppo carbossilico monovalente — COOH; sono quasi sempre acidi deboli, che sovente non agiscono sugli indicatori, ma formano con le basi dei sali, dei quali quelli alcalini sono solubili nell'acqua. Trattando quindi un acido organico insolubile nell'acqua con un idrato alcalino si ottiene una soluzione del sale corrispondente, da cui, per aggiunta di un acido inorganico, si riprecipita l'acido organico (*). Si preparano ordinariamente i sali di argento, parecchi dei quali si alterano alla luce. Riscaldati con calce sodata gli acidi organici formano anidride carbonica e un idrocarburo, così dall'acido acetico si ottiene metano e anidride carbonica:

$$CH_3\,COOH + Ca\,O = CH_4 + CO_2$$

I loro sali di calcio per distillazione secca dànno origine ai chetoni; in tal modo dall'acetato di calcio si forma il dimetilchetone:

$$(CH_3\,COO)_2\,Ca = Ca\,CO_3 + (CH_3)_2\,CO$$

Gli acidi organici trattati con un alcool, in presenza di acido cloridrico gasoso o di acido solforico conc., si trasfor-

(*) Molti fenoli sono pure solubili negli idrati alcalini con formazione di fenati, ma a differenza degli acidi organici, sono riprecipitati dall'acido carbonico.

mano negli eteri composti corrispondenti; così dall'acido benzoico e dall'alcool etilico si ottiene il benzoato di etile:

$$C_6 H_5 COOH + C_2 H_5 OH \rightleftarrows H_2 O + C_6 H_5 COO C_2 H_5$$

dall'odore gradevole.

Gli ossiacidi contenendo oltre al carbossile, anche il gruppo ossidrilico, forniscono contemporaneamente le reazioni caratteristiche di questo gruppo; così nell'acido salicilico $C_6 H_4 (OH) COOH$ si rivela il gruppo fenolico — OH con il cloruro ferrico, il quale dà una colorazione violetta.

Gruppo nitrosilico — NO. — Le sostanze contenenti il gruppo — NO dànno la reazione di Liebermann, cioè riscaldate con fenolo e acido solforico conc., diluite in seguito con acqua e soprasaturate con idrato potassico, forniscono una bella colorazione azzurra. Questa reazione avviene soltanto con i nitrosoderivati aromatici e con le nitrosoamine grasse. I composti contenenti il gruppo nitrosilico decompongono in soluzione acida il ioduro potassico liberando iodo e la fenilidrazina sviluppando azoto.

Gruppo nitrico — NO_2. — Tutti i nitroderivati sono colorati in giallo o in aranciato; trattati con un riduttore (cloruro stannoso, polvere di zinco e acido acetico, amalgama di sodio, ecc.) si trasformano nelle corrispondenti amine, così dal nitrobenzene si ottiene la fenilamina:

$$C_6 H_5 NO_2 + 3 H_2 = C_6 H_5 NH_2 + 2 H_2 O$$

Si riscalda ordinariamente il nitroderivato con cloruro stannoso in soluzione cloridrica. La maggior parte dei composti organici contenenti il gruppo nitrico scaldati con cloruro di calce (ipoclorito di calcio $Ca Cl_2 O_2$) formano la cloropicrina $C Cl_3 NO_2$, d'odore sgradevole.

Gruppo aminico — NH_2. — Le amine primarie caratterizzate dal gruppo — NH_2 legato ad un radicale alcoolico grasso, oppure ad un radicale fenolico, sono quasi tutte dotate di un potere basico, più forte nelle amine grasse e dànno quindi con gli acidi dei sali più o meno solubili. Le loro soluzioni cloridriche trattate con acido cloroplatinico o con cloruro au-

rico, lasciano depositare dei cloroplatinati e dei cloroaurati, in cristalli di color giallo oro o aranciato, che per riscaldamento lasciano un residuo costituito dal metallo puro.

1. Sciolte nell'alcool e riscaldate moderatamente con qualche cc. di soluzione alcoolica di idrato potassico e alcune goccie di cloroformio, le amine primarie dànno una carbilamina dall'odore nauseante.

2. Sciolta un po' di sostanza nell'alcool in un tubo da saggio, si aggiunge egual volume di solfuro di carbonio e si riscalda lievemente; si forma il solfocarbonato corrispondente, il quale, riscaldato con qualche cc. di cloruro mercurico, si decompone in acido solfidrico e nell'isosolfocianato, d'odore caratteristico, pungente.

3. Con l'acido nitroso a freddo le amine primarie aromatiche dànno derivati diazoici, mentre quelle grasse formano gli alcooli corrispondenti con sviluppo di azoto.

Gruppo iminico = NH. — È il gruppo caratteristico delle amine secondarie, le quali, come le primarie, posseggono carattere basico: agiscono quindi sugli indicatori e dànno sali abbastanza stabili con gli acidi. I cloroaurati e i cloroplatinati sono simili a quelli forniti dalle amine primarie.

1. A differenza delle amine primarie, non dànno la reazione della carbilamina.

2. Trattate in soluzione alcoolica con solfuro di carbonio si trasformano nel solfocarbonato corrispondente, ma non eliminano acido solfidrico per ulteriore azione del cloruro mercurico.

3. Con l'acido nitroso formano le nitrosoamine, contenenti il gruppo nitrosilico — NO. Si fa agire sulla soluzione del cloridrato della imina, acidulata con acido cloridrico, del nitrito sodico a freddo, e si separa con etere la nitrosoamina formatasi, che dà la reazione di Liebermann.

Gruppo delle amine terziarie ≡ N. — Le amine terziarie sono sostanze basiche, capaci di formare con gli acidi dei sali, fra cui principali quelli ottenuti con il cloruro d'oro, l'acido cloroplatinico e l'acido ferrocianidrico. I ferrocianuri sono insolubili e si ottengono trattando la soluzione del cloridrato dell'amina terziaria con ferrocianuro potassico; sono

bianchi appena precipitati, ma in breve azzurriscono per formazione di ferrocianuro ferrico. I ferrocianuri delle amine primarie e secondarie sono invece solubili. Le amine terziarie non reagiscono con l'acido nitroso; solo alcune si decompongono, ma secondo reazioni molto diverse da quelle che si riscontrano nelle amine primarie e nelle secondarie.

Gruppo amidico — CO NH_2. — Le amidi, caratterizzate da questo gruppo, sono composti dotati di un potere basico molto debole, formano con gli acidi dei sali poco stabili. Per riscaldamento con acido cloridrico diluito si trasformano nel sale ammonico dell'acido corrispondente; così dall'acetamide si forma acetato ammonico:

$$CH_3\,CO\,NH_2 + H_2\,O = CH_3\,COO\,NH_4$$

da cui per riscaldamento con un idrato alcalino si libera ammoniaca. Con l'acido nitroso (acido solforico e nitrito sodico) formano a bassa temperatura l'acido corrispondente.

Gruppo nitrilico — C $\equiv$ N. — È il gruppo caratteristico dei nitrili o cianuri alcoolici, i quali si decompongono per ebollizione prolungata con acido cloridrico o con potassa alcoolica, trasformandosi nei sali ammonici degli acidi corrispondenti; dal cianuro di metile si ottiene acetato ammonico:

$$CH_3\,CN + 2\,H_2\,O = CH_3\,COONH_4$$

Con la potassa alcoolica si ottiene evidentemente ammoniaca e l'acido allo stato di sale potassico.

L'idrogeno nascente (zinco e acido solforico, sodio metallico sulla soluzione alcoolica) trasforma i nitrili nell'amina primaria corrispondente; dal cianuro di metile si ottiene l'etilamina:

$$CH_3\,CN + 2\,H_2 = CH_3\,CH_2\,NH_2$$

che si può separare allo stato di cloridrato.

Gruppo isonitrilico — N $\equiv$ C. — Le carbilamine o isonitrili, contenenti questo gruppo, hanno tutte odore molto sgradevole, riducono l'ossido di mercurio liberando il metallo e per ebollizione con acidi minerali formano acido formico e l'amina primaria.

Determinazione del doppio e del triplo legame. — Le sostanze contenenti il doppio o il triplo legame fra gli atomi di carbonio, non essendo sature, addizionano facilmente atomi o gruppi atomici per passare allo stato saturo. Trattando un composto non saturo con acqua di bromo, questa viene decolorata, perchè il bromo è fissato nella molecola del composto; sono addizionati pure gli idracidi, in modo che l'alogeno si unisce sempre all'atomo di carbonio meno idrogenato.

Le sostanze contenenti un doppio legame formano con l'ozono degli *ozonidi* gelatinosi, d'odore pungente, quasi sempre esplosivi, che sono decomposti dall'acqua in un'aldeide, oppure in un chetone. Decolorano inoltre rapidamente il permanganato di potassio in soluzione molto diluita.

I composti contenenti il triplo legame del tipo acetilenico dànno con nitrato d'argento in soluzione acquosa o alcoolica dei derivati metallici insolubili, talora esplosivi, che provengono dalla sostituzione con argento dell'idrogeno contenuto nel gruppo metinico $\equiv CH$.

Distinzione tra la serie grassa e aromatica. — I composti della serie aromatica si differenziano da quelli della serie grassa o alifatica per le seguenti reazioni:

1) Trattati con acido nitrico conc., in presenza di acido solforico conc., dànno origine a nitroderivati, in cui il gruppo nitrico $-NO_2$ è legato al carbonio mediante l'atomo di azoto.

2) Scaldati con acido solforico conc. dànno solfoacidi contenenti il gruppo solfonico $-SO_3H$.

Le sostanze grasse non dànno origine, per analogo trattamento, a derivati nitrici e solfonici, salvo rare eccezioni.

INDICE ALFABETICO

	Pag.
Acetilene	240
Acetato di ammonio - reattivo	65
» » piombo - »	67
» » sodio - »	61
Acidi	5
Acido acetico - reattivo .	56
» » - reazioni .	160
» » - ricerca .	225
» arsenioso - reazioni .	93
» arsenico - » .	96
» bicromico - » .	113
» borico - » .	157
» » - ricerca .	225
» bromico - reazioni .	145
» bromidrico - reazioni .	145
» » - ricerca	229, 238
» carbonico - reazioni .	159
» » - ricerca .	223
» clorico - reazioni .	145
» » - ricerca . .	229
» cloridrico - reattivo .	51
» » - reazioni .	142
» » - ricerca	229, 238
» cloroplatinico - reatt.°	57
» cianidrico - reazioni .	163
Acido cianidrico - ricerca	223, 224
» citrico - reazioni . .	162
» ferricianidrico - reaz. .	165
» » - ricerca	224
» ferrocianidrico - reaz.	164
» » - ricerca	224
» fluoridrico - reazioni .	141
» » - ricerca .	238
» fluosilicico - reattivo .	56
» fluosilicico - reazioni .	168
» » - ricerca .	226
» formico - reazioni .	160
» fosforoso - reazioni .	155
» ipocloroso - reazioni .	144
» » - ricerca .	223
» ipofosforoso - reaz. .	154
» iodico - reazioni .	148
» iodidrico - reazioni .	147
» » - ricerca	228, 238
» metafosforico - reaz. .	155
» nitrico - reattivo .	55
» » - reazioni .	153
» » - ricerca . .	224
» nitroso - reazioni .	152
» » - ricerca . .	224

	Pag.
Acido ortofosforico - reazioni	155
» » - ricerca.	227
» ossalico - reazioni .	161
» » - ricerca .	226
» permanganico - reaz.	121
» persolforico - reazioni	151
» pirofosforico - » .	155
» silicico - reazioni .	166
» » - ricerca .	224
» solfidrico - reattivo .	52
» » - reazioni .	148
» » - ric.ª	170, 223, 239
» solfocianico - reazioni	166
» » - ricerca .	224
» solforico - reattivo .	55
» » - reazioni .	151
» » - ricerca .	226
» solforoso - reazioni .	149
» solforoso - ricerca .	223
» tartarico - reattivo .	57
» » - reazioni .	162
» tiosolforico - reazioni	150
» » - ricerca .	223
Acqua	50
Acqua di barite . . .	59
» » calce . . .	59
» » cloro	68
» regia	56
Alcool etilico . . .	51
Allilene	240
Alluminio - reazioni . .	110
» - ricerca . .	201
Ammoniaca - reattivo . .	59
» - ricerca .	170, 238
Ammonio - ricerca . .	219
Analisi elementare . .	243
» microchimica . .	137
» spettrale . . .	176
Anione	2
Anione acetato - ricerca .	225
» borato .	225

	Pag.
Anione bromuro . . .	229
» carbonato . . .	223
» cianuro . .	223, 224
» clorato . . .	229
» cloruro . . .	229
» ferricianuro . .	224
» ferrocianuro . .	224
» fluoruro . .	225, 226
» fluosilicato . .	226
» fosfato . . .	227
» ioduro . . .	228
» ipoclorito . . .	223
» nitrato . . .	224
» nitrito . . .	224
» ossalato . . .	226
» solfato . . .	226
» solfito . . .	223
» solfocianato . .	224
» solfuro . . .	223
» tiosolfato . .	223
Anioni - reazioni . . .	141
» - ricerca . . .	221
Antimonile	100
Antimonio - reazioni . .	98
» - ricerca . .	193
Apparecchi analitici . .	38
Argento - reazioni . .	72
» - ricerca . .	191
Arsenico - reazioni . .	91
» - ricerca . . .	193
Attività chimica . . .	8
Aureole metalliche . .	172
Azoto - ricerca . .	237, 244
Azzurro di Prussia . .	118
» Thénard . .	173
» Turnbull . .	117
Bario - reazioni . . .	128
» - ricerca . . .	211
Basi	5
Biossido di azoto . . .	238

	Pag.
Biossido di carbonio . .	238
» zolfo . . .	238
Bismuto - reazioni . .	89
» - ricerca . . .	193
Bisolfato potassico - reattivo	61
Borace - reattivo . . .	62
Bromo - ricerca . .	238, 245
Cacodile (ossido di) . .	160
Cadmio - reazioni . . .	87
» - ricerca . . .	193
Calcinazione	31
Calcio - reazioni . . .	132
» - ricerca . . .	211
Cannello ferruminatorio .	39
Carbonato di ammonio - reatt.°	63
» sodio - »	62
Carbonio - ricerca . .	243
Carbone (reazioni sul) .	171, 173
Carta da filtro . . .	28
Cartine reattive . . .	71
Catalisi	18
Catione	2
Catione alluminio - ricerca .	201
» ammonio . . .	219
» antimonio . .	193
» argento . . .	191
» arsenico . . .	193
» bario . . .	211
» bismuto . . .	193
» cadmio . . .	193
» calcio . . .	211
» cobalto . . .	208
» cromo . . .	201
» ferrico . . .	201
» litio	217
» magnesio . . .	217
» manganese .	201, 208
» mercurico . .	193
» mercuroso . .	191
» nichel . . .	208

	Pag.
Catione oro	193
» piombo . .	191, 193
» platino . . .	193
» potassio . . .	217
» rame . . .	193
» sodio . . .	217
» stagno . . .	193
» stronzio . . .	211
» zinco . . .	208
Cationi - reazioni . . .	72
» - ricerca . . .	190
Cianogeno	239
Cianuro potassico - reattivo	60
Cloro - ricerca . .	238, 245
Cloroformio - reattivo . .	51
Cloruro ammonico - reattivo	64
» di bario - »	66
» ferrico . . .	66
» di magnesio . . .	66
» mercurico . . .	67
» palladoso . . .	237
» rameoso ammoniacale . . .	236
» stannoso . . .	67
Cobalto - reazioni . .	123
» - ricerca . . .	208
Colorazioni alla fiamma .	176
Cristallizzazione . . .	27
Cromato potassico - reattivo .	60
Cromo - reazioni . . .	111
» - ricerca . . .	201
Curcuma (tintura di) . .	71
Decantazione	28
Difenilamina	154
Disaggregazione . .	32, 185
Disseccazione . . .	30
Dissociazione elettrolitica .	3
» graduale . .	3
» idrolitica .	10

	Pag.
Dissociazione degli acidi	9
» dei sali complessi	13
» dei sali semplici	10
Docimasia	22
Elettrolisi	1
Elettrone	4
Etere solforico - reattivo	51
Etilene - ricerca	240
Eudiometro	236
Evaporazione	36
Ferro - reattivo	68
» - reazioni	115
» - ricerca	201
Ferricianuro potassico - reattivo	60
Ferrocianuro » »	60
Fiamma	38, 40
Filtrazione	28
Fosfato bisodico - reattivo	62
Fosforo - ricerca	246
Funzione acida e basica	5
Gas (analisi dei)	235
Gruppo I (analisi del)	191
» II »	193
» III »	201
» IV »	208
» V »	211
» VI »	217
Gruppo alcoolico - ricerca	247
» aldeidico - »	249
» amidico - »	253
» amine terziarie	252
» aminico	251
» carbossilico	250
» chetonico	249
» fenolico	248
» iminico	252

	Pag.
Gruppo isonitrilico	253
» nitrico	251
» nitrilico	253
» nitrosilico	251
» ossidrilico	247, 248
Hepar (reazione dell')	173
Idrato di ammonio - reattivo	59
» di bario	59
» di calcio	59
» di potassio	57
» di sodio	59
Idrogeno - ricerca	239, 243
» arsenicale	91, 239
» fosforato	239
» siliciato	239
» solforato (vedi acido solfidrico).	
Idrolisi	10
Idrosola	21
Idrosolfito sodico - reattivo	236
Indicatori	69
Ioni (colore degli)	18
» complessi	13
Lampada Bunsen	40
Lavaggio dei precipitati	28
Lega di Devarda	35
Legge dell'azione delle masse	15
Leghe - analisi	231
Litio - reazioni	138
» - ricerca	217
Magnesio - reazioni	133
» - ricerca	217
Manganese - reazioni	119
» - ricerca	201, 208
Massa attiva	16
Mercurio - reazioni	178
» - ricerca	191, 193

	Pag.
Metilamina	239
Miscela ossidante	63
Molibdato ammonico	64
Nichel - reazioni	122
» - ricerca	208
Nitrato di argento - reattivo	67
» di cobalto	67
» di sodio	63
Nitrito di potassio	61
Oro - reazioni	107
» - ricerca	193
Ossalato ammonico - reattivo	64
Ossidanti	33
Ossidazione	32
Ossido di azoto	237
» di carbonio	239
Ossigeno - ricerca	237
Ozono - »	237
Perla al borace	178
» al sal di fosforo	179
Piombo - reazioni	76
» - ricerca	191, 193
Piroantimoniato bipotassico	61
Pirogallolo	236
Platino - reazioni	109
» - ricerca	193
Porpora di Cassio	108
Potassio - reazioni	135
» - ricerca	217
Precipitazione	27
Prodotto di solubilità	25
Protossido di azoto	237
Punto di ebollizione	242
» di fusione	242
Rame - reazioni	84
» - ricerca	193
Reattivi	47
Reazioni	45
» riversibili	14
» di Angeli Rimini	249
» di Griess	152
» di Gutzeit	93
» di Liebermann	249
» di Marsh	92
» di Nessler	139
» di Reinsch	93
» di Tschugaeff	123
» di Vogel	125
Resti acidi	7
Riduttori	35
Riduzione	35
Riduzione con magnesio	174
Saggi in tubo aperto	171
» in tubo chiuso	169
Sale	6
Sali acidi	6
» basici	7
» complessi	7
» doppi	7
» normali	6
» primari	6
Sodio - reazioni	137
» - ricerca	217
Solfato di calcio - reattivo	65
» di ferro - »	66
» di rame	68
» di sodio	63
Solfo - ricerca	246
Solfoanidridi	94
Solfosali	94
Solfocianato potassico	61
Solfuro ammonico	64
» di carbonio	51
» di sodio	65
Solubilità dei sali	188
Soluzione	23, 183
Soluzioni colloidali	19

Soluzioni sature . . . 24
Solventi chimici . . . 24
» semplici . . 24, 50
Spettroscopia 176
Spruzzetta 29
Stagno - reazioni . . . 103
» - ricerca . . . 193
Stronzio - reazioni . . 130
» - ricerca . . . 211
Sublimati . . . 171
Sublimazione . . . 31
Tartrato acido di sodio . 63
» di ammonio . . 63
Tetraborato sodico . . 62
Tornasole 70

Velocità di reazione . . 17
Verde di Rinmann . . 174

Zinco - reattivo . . . 68
» - reazioni . . . 126
» - ricerca . . . 208

io

63
63
62
70

17
174

6
15
20